REAKTIONEN VON JODAZID MIT METALLHALOGENIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT KRÜGER
aus Alpirsbach

Marburg (Lahn) 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

REAKTIONEN VON JODAZID MIT METALLHALOGENIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT KRÜGER
aus Alpirsbach

Marburg (Lahn) 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen : 21. Juni 1979

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Juli 1979

Berichterstatter : Prof. Dr. Dehnicke

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Siebert

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Aufgabenstellung	4
I. Darstellung und Eigenschaften von Metallhalogenidaziden	5
1. Darstellung und Eigenschaften von BI_2N_3	5
2. Darstellung und Eigenschaften von $AlBr_2N_3$, AlI_2N_3, $GaBr_2N_3$, GaI_2N_3	14
3. Darstellung und Eigenschaften von $TiBr_2(N_3)_2$	30
4. Darstellung und Eigenschaften von TiI_3N_3	37
5. Vergleich von $TiCl_3N_3$, $TiBr_2(N_3)_2$ und TiI_3N_3	41
6. Darstellung und Eigenschaften von MoI_2N_3	43
7. Darstellung und Eigenschaften von $MoBr_3N_3$	47

Seite

8. Vergleichende Betrachtung der Metallbromid- und -jodidazide mit den Metallchloridaziden 52

9. Die Reaktivität von IN_3 gegenüber Metallhalogeniden 54

II. Darstellung, Eigenschaften und Derivate von $MoNBr_3$ 55

1. Darstellung und Eigenschaften von $MoNBr_3$ 55

2. Versuche zur Darstellung von Molybdännitridjodiden 63

3. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $POBr_3$ 65

4. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $POCl_3$ 71

5. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $[(C_6H_5)_4P]Br$ 74

6. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $P(C_6H_5)_3$ 80

7. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ 86

8. Vergleichende Uebersicht über die Derivate des $MoNBr_3$ 88

Seite

III. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von $MoNBr_2$ 90

1. Darstellung und Eigenschaften von $MoNBr_2$ 90

2. Die Reaktion von $MoNBr_2$ mit Wasser 96

3. Die Reaktion von $MoNBr_2$ mit Ammoniak 99

Experimenteller Teil 104

Allgemeines 104

Die Darstellung der einzelnen Verbindungen 108

Magnetische Messung an $MoNBr_2 \cdot NH_3$ und $MoNBr_2$ 118

Zusammenfassung 120

Literaturverzeichnis 121

Lebenslauf 126

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0077

Einleitung

Die Verbindung IN_3, Jodazid, ist seit dem Jahre 1900 bekannt (1), sie wurde jedoch, da sie als wenig beständig und kaum handhabbar beschrieben wurde, lange Zeit nicht weiter auf ihre Eigenschaften hin untersucht oder gar präparativ genutzt. Auch den anderen Halogenaziden, BrN_3, ClN_3 und FN_3, schenkte man lange Zeit wenig Beachtung.
1965 wurde ein Darstellungsverfahren für Chlorazid entwickelt (2), das erlaubte, das hochexplosive und daher schwer handhabbare Gas synthetisch zu nutzen; es wurde auf diese Weise eine Anzahl von Metallchloridaziden zugänglich, die ihrerseits als Ausgangssubstanzen für weitere Umsetzungen geeignet waren. Zum Beispiel zur Darstellung von Uebergangsmetallchloridnitriden, in denen zum Teil Uebergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindungen vorliegen:

$$MoCl_5 + ClN_3 \rightarrow MoCl_5N_3 + 1/2\ Cl_2$$
$$MoCl_5N_3 \rightarrow MoNCl_3 + N_2 + Cl_2 \quad (3)$$

Jodazid wurde erst 1976 wieder Gegenstand genauerer Untersuchungen (4), wobei sich die Verbindung entgegen der früheren Darstellung (1) nun doch

als relativ beständig erwies, sofern man sie wasserfrei in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4, CH_2Cl_2 oder Benzol handhabt. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung fiehl besonders die vergleichsweise langwellige Stickstoff-Jod-Valenzschwingungsfrequenz bei 338 cm^{-1} auf, welche wesentlich langwelliger gefunden wurde, als in der Reihe FN_3 - ClN_3 - BrN_3 - IN_3 zu erwarten gewesen wäre. Dieser Befund liess sich durch eine ausgeprägte Polarität der Jod-Stickstoffbindung erklären:

$$\overset{\delta+}{I} - \overset{\delta-}{N}$$

Diese positive Partialladung am Jodatom sollte der Verbindung eine hohe Reaktivität gegenüber Metalljodiden verleihen, in denen die Jodatome negative Partialladungen tragen, wobei die Reaktionen unter Redoxausgleich der beiden Jodspezies und Einführung einer Azidgruppe stattfinden sollten:

$$M - \overset{\delta-}{I} + \overset{\delta+}{I} - N_3 \rightarrow M - N_3 + I_2$$

Eventuell sollte sich dieses Reaktionsschema auch auf Bromide und Chloride übertragen lassen.

Damit sollten sich für das Jodazid bezüglich seiner Fähigkeit,die Azidogruppe in Metalljodide und eventuell auch in Metallbromide und -chloride einzuführen,ähnliche präparative Möglichkeiten eröffnen wie sie beim Chlorazid schon früher gefunden wurden.Das Jodazid könnte so die noch kaum bekannten Metall-Jodid- und -Bromidazide bzw. -Nitride präparativ zugänglich machen.

Aufgabenstellung

Zunächst soll die Reaktivität des Jodazids gegenüber Hauptgruppenmetalljodiden untersucht werden, weil diese aufgrund ihrer einfachen Strukturen und ihrer zumeist recht hohen Bindungspolarität für diese erste Untersuchung besonders geeignet zu sein scheinen.
Speziell werden BI_3, AlI_3 und GaI_3 ausgewählt. Darüberhinaus soll dann versucht werden, Jodazid auch mit den meist weniger polaren Bromiden und Jodiden der Uebergangsmetalle zur Reaktion zu bringen, vor allem auch im Hinblick auf die Darstellung von Nitridbromiden und -jodiden nach dem Schema der schon erwähnten Umsetzung von $MoCl_5$ und ClN_3 zu $MoCl_5N_3$ und dessen Weiterreaktion zu $MoNCl_3$ (3).
Als Reaktionspartner für Jodazid wurden eingesetzt: TiI_4, $TiBr_4$, MoI_3, $MoBr_3$, $MoBr_4$, RuI_3, $NbBr_5$ und TaI_5.

I. Darstellung und Eigenschaften von Metallhalogenidaziden.

1. Darstellung und Eigenschaften von BI_2N_3

Zur Darstellung von BF_2N_3, BCl_2N_3 und BBr_2N_3 sind bereits mehrere Synthesemöglichkeiten bekannt, so die Umsetzung des entsprechenden Halogenids mit LiN_3 (5), ClN_3 (6) (BCl_2N_3), BrN_3 (6) (BBr_2N_3) oder $(CH_3)_3SiN_3$ (7) (BCl_2N_3, BBr_2N_3, BF_2N_3). Versuche, BI_2N_3 darzustellen, blieben bislang vergeblich (7). Die Verwendung von Jodazid als Azidierungsmittel ermöglicht die Synthese der unbeständigen und sehr empfindlichen Verbindung: Beim Zutropfen einer Lösung von IN_3 in CH_2Cl_2 zu einer auf -20°C gehaltenen Lösung von überschüssigem BI_3 in CH_2Cl_2 bildet sich spontan unter Jodabscheidung BI_2N_3 nach der Gleichung

$$BI_3 + IN_3 \rightarrow BI_2N_3 + I_2 \quad .$$

Nach etwa zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man das Produkt in Form eines hellgelben bis braunen Niederschlages in ≈60% Ausbeute. Allerdings lässt sich die Verbindung nicht in reiner Form isolieren, da sie sich schon bei Raumtemperatur, insbesondere im Vakuum und im Kontakt mit dem Lösungsmittel, unter Abspaltung von Jod und Stickstoff zersetzt. Ein ähnliches

Verhalten zeigt auch BBr_2N_3, wenn auch wesentlich weniger ausgeprägt: man beobachtet langsame Zersetzung unter Bromabspaltung (6).

BI_2N_3 ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit, jedoch nicht nennenswert explosiv. Setzt man jedoch einen auch nur geringen molaren Ueberschuß an IN_3 ein, so erhält man explosive Niederschläge, da offensichtlich Borazide mit mehr als nur einer Azidgruppe am Bor gebildet werden.

Bei Temperaturen bis 80°C, z.B. in siedendem CCl_4, oder beim langsamen trockenen Erhitzen im Hochvakuum, beobachtet man im wesentlichen Stickstoffabspaltung, die aber auch stets von einer mehr oder weniger starken Jodabspaltung begleitet ist.

Vereinfacht lässt sich die Zersetzung unterhalb 80°C so formulieren:

$$BI_2N_3 \rightarrow IBNI + N_2$$

Oberhalb von 80°C erfolgt unter kontinuierlicher Jodabscheidung weitere Zersetzung zu Bornitrid BN:

$$IBNI \rightarrow BN + I_2$$

Das IR-Spektrum des BI_2N_3 wird von dem seiner Zersetzungsprodukte überlagert.Die dem BI_2N_3 zuordenbaren Banden sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Tab.1,Abb.1) :

Tab. 1 (Vergl. Abb. 1)

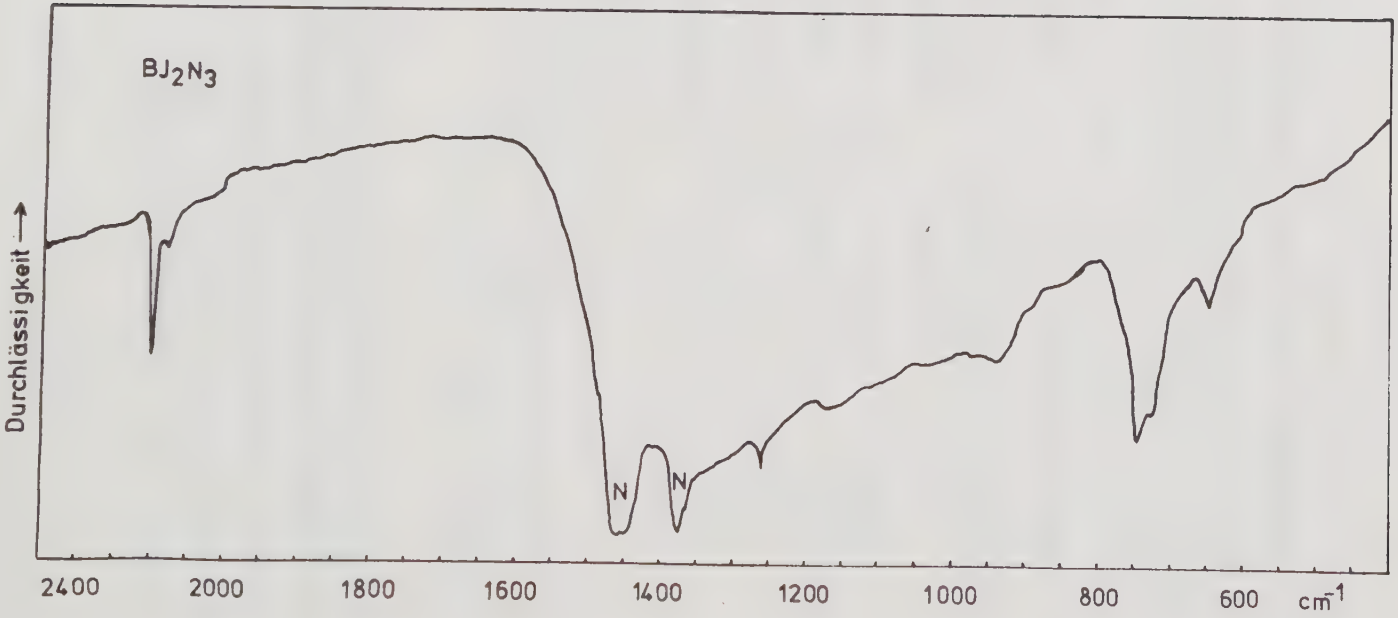
IR - Spektrum von BI_2N_3 in Nujol.

cm^{-1}	Intensität [a]	Zuordnung
2200	m	ν_{as} N_3
2179	s	
1261	m	ν_s N_3
746	st	ν BI
725	m	
646	s	δ N_3

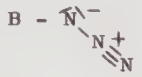
a) Intensitätsabkürzungen: sst = sehr stark, st = stark,m = mittelstark,s = schwach,ss = sehr schwach,Sch = Schulter,br = breit.

Die asymmetrische Azidvalenzschwingungsbande liegt mit ihrer sehr kurzwelligen Lage in vergleichbarer Frequenz mit den entsprechenden Schwingungen des des BBr_2N_3 und BCl_2N_3 (2200 bzw.2210 cm^{-1} (6)), was auch für die Azidgruppen des BI_2N_3 das

Abbildung 1 (Vergl.Tab.1) : IR-Spektrum von BI_2N_3 in Nujol.



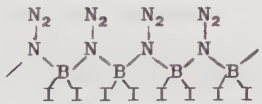
Vorliegen einer Diazoniumstruktur



wahrscheinlich macht.

Der Einfluß der stark elektronegativen Azidogruppen bewirkt eine Verschiebung der BI-Valenzschwingung von 699(Rasse E) und 730 cm^{-1} (Rasse E) im BI_3 (vergl.Abb. 4) nach 746 und 725 cm^{-1} im BI_2N_3. (Das Auftreten von zwei Banden ist eine Folge des Isotopeneffektes (B^{10},B^{11}).)

Im Gegensatz zu BBr_2N_3 und BCl_2N_3,welche sich trimer in Benzol lösen (6),ist BI_2N_3 in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich.Mit polareren Lösungsmitteln wie Nitrobenzol erfolgt Zersetzung unter Jodausscheidung.Dieses Verhalten lässt bei BI_2N_3 das Vorliegen einer polymeren Struktur vermuten:



Dafür dürften sterische Gründe verandwortlich sein. Im BN - Sechsring des BBr_2N_3 behindern sich die Bromatome und die benachbarten Azidgruppen sterisch (8),diese Behinderung wäre bei großen Jodatomen

noch bedeutender.In einer Polymerkette können sich die Jodatome bzw. die Azidgruppen besser "auf Lücke"hin anordnen.
Bemerkenswert ist,daß in der Reihe BCl_2N_3, BBr_2N_3 und BI_2N_3 allein das BBr_2N_3 nennenswert explosiv ist.Dies hängt wohl,wie schon von den Entdeckern der Verbindung vermutet wurde (6),mit der sterischen Spannung des Moleküls zusammen.Die Frage,warum BBr_2N_3 nicht auch wie BI_2N_3 auf eine Polymerstruktur ausweicht,ist so einfach nicht zu beantworten,möglicherweise sind hierfür kinetische Gründe maßgeblich.Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung,wonach gebildetes BI_2N_3 (Die Bildung ist erkennbar an der Jodausscheidung) erst im Laufe von etwa zwei Stunden aus der Reaktionslösung ausfällt.Möglicherweise geht auch hier die Reaktion zunächst zu trimeren oder oligomeren BI_2N_3 - Molekülen,die sich erst langsam zu wohl thermodynamisch günstigeren Polymerketten umwandeln.Bei BBr_2N_3 wäre demnach die Aktivierungsenergie der Reaktion

$$1/3\ n\ (BBr_2N_3)_3 \rightarrow (BBr_2N_3)_n$$

zu hoch.

Das "IBNI" ,das oben formulierte primäre Zersetzungsprodukt des BI_2N_3 ,konnte nicht in dieser genauen stöchiometrischen Zusammensetzung erhalten werden;die Präparate wiesen stets einen zu niedrigen Jodgehalt auf.
Im IR-Spektrum (Tabelle 2) lassen sich Banden beobachten,die mit der obigen Formulierung eines vermutlich polymeren IBNI im Einklang stehen:

Tab. 2

IR - Spektrum von "IBNI" in Nujol.

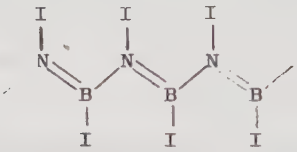
cm^{-1}	Intensität [a]	Zuordnung
1300	sst,br	ν BN
855	m	δ BN
815	m	δ BN
760	m	ν BI
360	s	ν NI

a) Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1 S. 7 .

Eine bei 360 cm^{-1} auftretende Bande kann als N-I Valenzschwingung gedeutet werden,zum Vergleich kann die N-I Valenzschwingung des Jodazids (338 cm^{-1}) herangezogen werden (4).

Die BI-Valenzschwingung lässt sich bei 760 cm^{-1} beobachten, während breite Banden bei etwa 1300 cm^{-1} sowie bei 855 und 815 cm^{-1} für BN-Valenz- bzw. Deformationsschwingungen in Betracht kommen.

Für IBNI lässt sich eine analoge Struktur zum BI_2N_3 vorschlagen:



Die thermische Zersetzung von BCl_2N_3 (5) und vermutlich auch von BBr_2N_3 (6) führt zu den Hexahalogenborazinen, während bei der thermischen Zersetzung des BI_2N_3 keinerlei Hinweise auf das Entstehen des noch unbekannten Hexajodborazins erhalten wurden.

Wie für das isoelektronische Hexajodbenzol gezeigt wurde (9), sollten sich die Jodatome auch im hypothetischen Hexajodborazin sterisch stark behindern. Entscheident für die Nichtbildung dieser Verbindung ist aber wohl eher das Vorliegen einer Polymerkette in der Startsubstanz BI_2N_3, denn bei einer Borazinbildung müsste hier ein

Teil der BN-Bindungen gelöst und dann wieder neu geknüpft werden, was beim Beibehalten der Polymerkette nicht notwendig ist.

2. Darstellung und Eigenschaften von $AlBr_2N_3$, AlI_2N_3, $GaBr_2N_3$ und GaI_2N_3.

AlI_3 und GaI_3 reagieren als Suspensionen in Benzol bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge von IN_3 in Benzol unter Bildung der Dijodometallazide:

$$AlI_3 + IN_3 \rightarrow AlI_2N_3 + I_2$$

Man kann die Verbindungen als feinteilige, schwerlösliche, hygroskopische Niederschläge isolieren, AlI_2N_3 ist weiß, GaI_2N_3 ist hellgelb, beide Präparate verfärben sich nach längerem Liegen, insbesondere unter Lichteinwirkung, rötlich. Die Explosivität ist in beiden Fällen gering, thermische Zersetzung erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 140°C.
In unpolaren Lösungsmitteln (Benzol) sind die Verbindungen schwerlöslich, in CH_2Cl_2 und CCl_4 erfolgt Zersetzung unter teilweiser Chlorierung und Jodausscheidung. Selbst unter den Bedingungen des Massenspektrometers (Elektronenstoßanregung 70 eV und Feldionendesorption) ist keines der beiden Präparate verdampfbar.
Diese Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen des schon bekannten $AlCl_2N_3$ (7), einer

explosiven, thermolabilen Verbindung, die sich monomer in CH_2Cl_2 löst und zugänglich ist durch Reaktion von $AlCl_3$ und $(CH_3)_3SiN_3$. Offensichtlich liegen bei AlI_2N_3 und bei GaI_2N_3 polymere Kettenstrukturen vor.

Durch Umsetzung mit überschüssigem elementarem Brom lassen sich AlI_2N_3 und GaI_2N_3 in praktisch vollständiger Ausbeute in die entsprechenden Dibromometallazide überführen:

$$GaI_2N_3 + Br_2 \rightarrow GaBr_2N_3 + I_2$$

Man lässt zunächst nur Bromdampf auf die Jodidazide einwirken und kondensiert erst nach Ablauf einiger Stunden zur Vervollständigung der Reaktion flüssiges Brom auf. Tropft man hingegen flüssiges Brom direkt auf die Jodidazide, so verläuft die Reaktion sehr heftig und teilweise unter Bromierung der Azidgruppen; die daraus resultierenden unbekannten Spezies reagieren offenbar mit geringsten Mengen an Wasser zu Ammoniumsalzen ab, welche im IR-Spektrum sichtbar werden. Bei der schonenden Umsetzung mit Bromdampf wird diese Nebenreaktion fast vollständig unterdrückt.

$GaBr_2N_3$ besitzt eine geringe Löslichkeit in

Benzol,daher kann es durch Umkristallisieren nachgereinigt werden.Da dieses bei $AlBr_2N_3$ nicht möglich ist,enthalten die dargestellten Präparate immer noch,allerdings geringe Verunreinigungen an Ammoniumsalzen.

Die im frisch dargestellten Zustand weissen Bromidazide verfärben sich nach längerem Liegen, insbesondere unter Lichteinwirkung,rosarot.

Im übrigen sind die Eigenschaften der Bromidazide denen der Jodidazide sehr ähnlich:Sie sind hygroskopisch,schwer- ($AlBr_2N_3$) bzw. gering ($GaBr_2N_3$)löslich in Benzol,zersetzen sich oberhalb 120°C und zeigen keine Flüchtigkeit im Massenspektrometer.Sie neigen allerdings zur Explosion,besonders bei Kontakt mit Wasser.

Man kann also vermuten,daß die Dibromometallazide sich isostrukturell verhalten zu den Dijodometallaziden,was auch aus der glatten Umwandlung der Jodo- in die Bromospezies hervorgeht.($AlCl_2N_3$ lässt sich wohl wegen seiner anderen Struktur nicht durch Chlorierung von $AlBr_2N_3$ bzw. AlI_2N_3 darstellen.)

Die IR-Spektren sind einander sehr ähnlich,so wie dies für isostrukturelle Verbindungen zu erwarten ist,sie können daher gemeinsam besprochen werden.(Tab.3, Abb. 3a,3b,3c,3d.)

Tabelle 3 (Vergl. Abb. 3a,3b,3c,3d.)

IR - Spektren von $AlBr_2N_3$, AlI_2N_3, $GaBr_2N_3$[b] und GaI_2N_3 in Nujol

$AlBr_2N_3$ cm^{-1}	Int.[a]	AlI_2N_3 cm^{-1}	Int.	$GaBr_2N_3$ cm^{-1}	Int.	GaI_2N_3 cm^{-1}	Int.	Zuordnung
3358	ss	3335	ss	3340	ss	3330	ss	$\nu_{as}\ N_3 + \nu_s\ N_3$
2394	s	2370	s	2404	s	2400	s	$2 \times \nu_s\ N_3$
2388	Sch							$2 \times \nu_s\ N_3$
2202	sst	2190	sst	2186	sst	2162	sst	$\nu_{as}\ N_3$
2190	Sch	2180	Sch			2158	Sch	$\nu_{as}\ N_3$
1198	sst	1277	s	1208	sst	1208	Sch	$\nu_s\ N_3$
1194	sst	1188	sst	1202	sst	1203	sst	$\nu_s\ N_3$
1100	ss							
1032	s	1086	ss	1096	ss	1091	ss	Kombination
		1035	ss			1060	ss	
770	sst	750	sst	750	st,br	739	sst	$\delta\ N_3$

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$AlBr_2N_3$ cm^{-1}	Int.	AlI_2N_3 cm^{-1}	Int.	$GaBr_2N_3$ cm^{-1}	Int.	GaI_2N_3 cm^{-1}	Int.	Zuordnung
662	ss	640	ss,br					
576	s	595	ss	592	ss	576	s	γ N_3
559	s	552	m	558	m	558	m	γ N_3
496	st	492	st	458	st	442	st	ν MN
478	m	480	st	438	st	420	sst	ν MN
541	st	420	st	370	sst	342	sst	ν MX
422	m							
348	Sch	325	s					
342	m	310	m	346	m	290	m	δ NMN
308	ss	290	Sch,ss	272	m	275	ss	δ NMN

a) Intensitätsabkürzungen siehe Tabelle 1 , S. 7 .

b) Im Raman-Spektrum des $GaBr_2N_3$ lassen sich Bandenmaxima beobachten

Abbildung 3a : IR-Spektrum von $AlBr_2N_3$

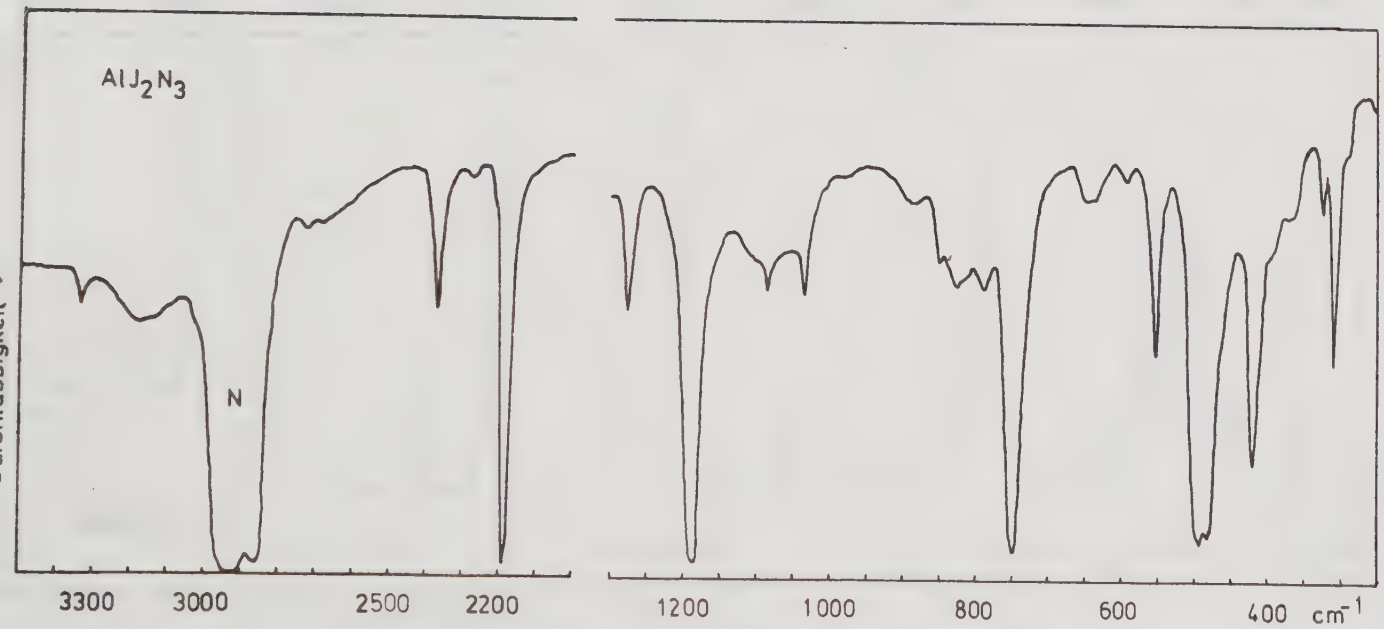


Abbildung 3b : IR-Spektrum von AlI_2N_3

Abbildung 3c : IR-Spektrum von $GaBr_2N_3$

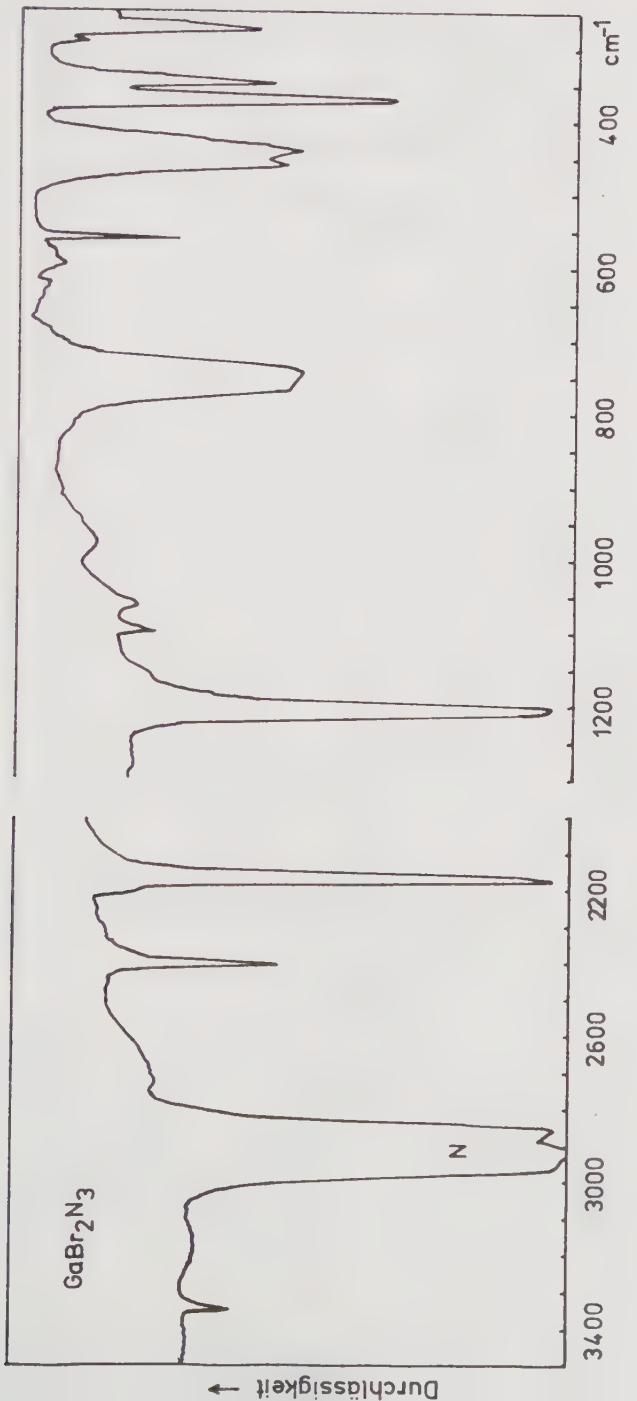


Abbildung 3d : IR-Spektrum von GaI_2N_3

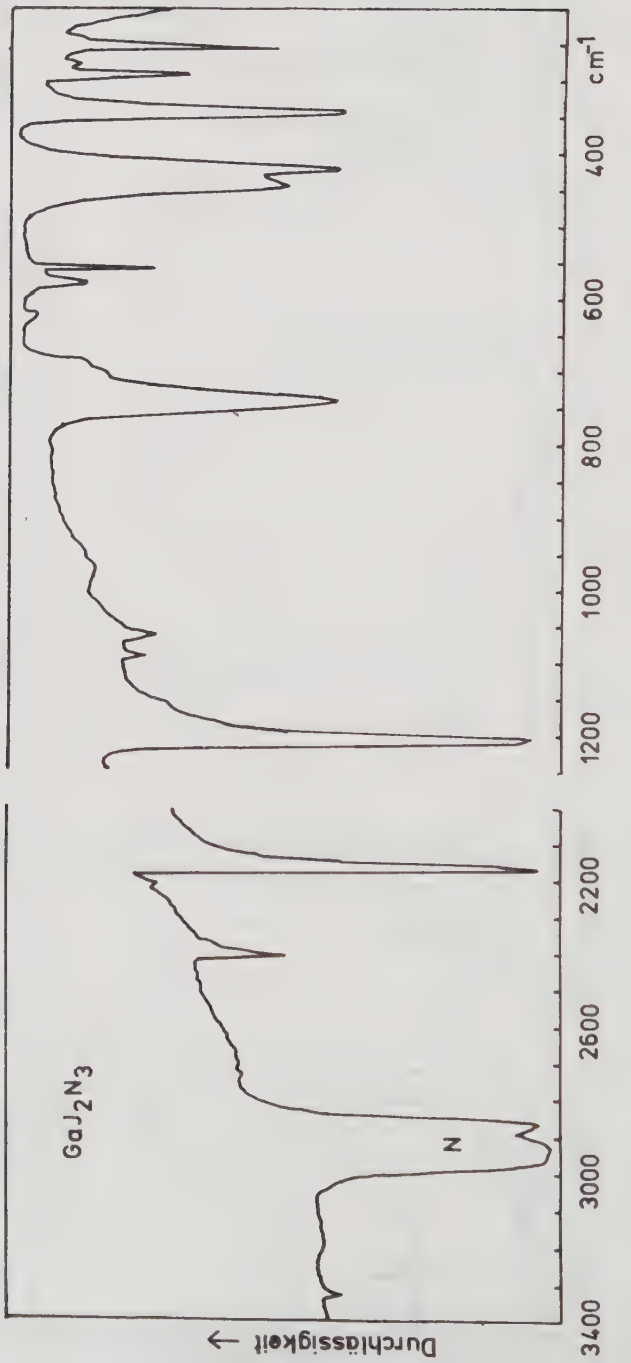


Abbildung 3e : Raman-Spektrum von $GaBr_2N_3$

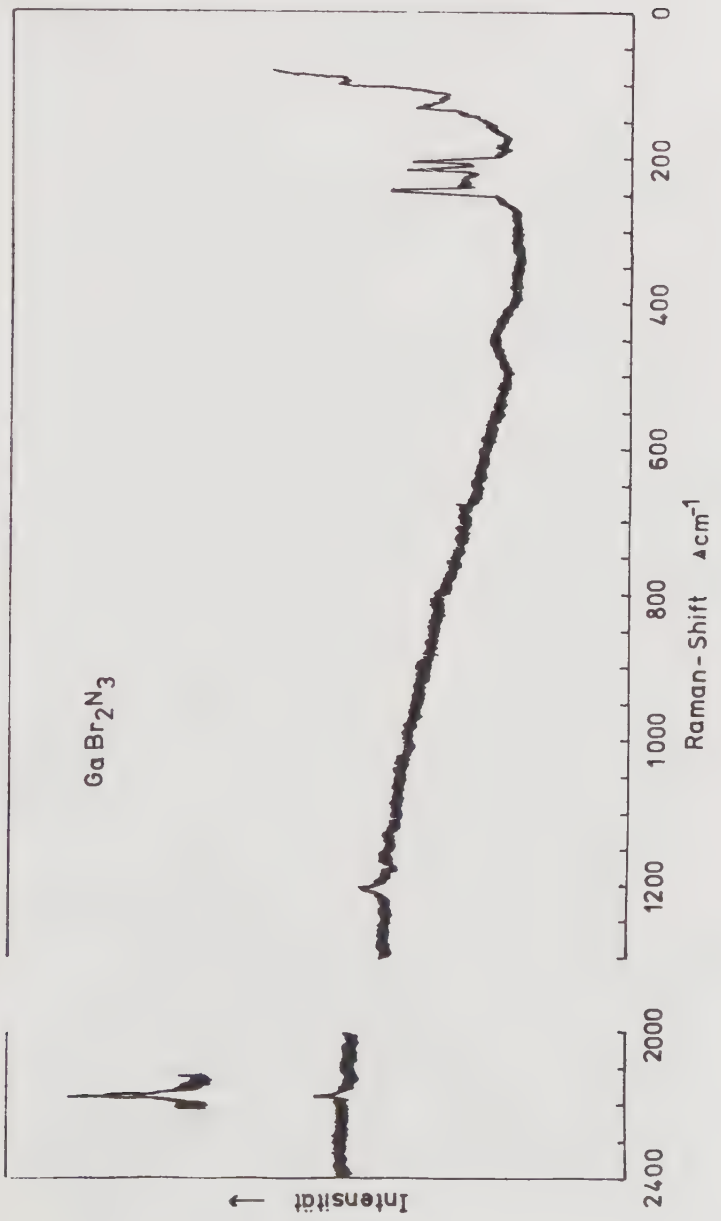


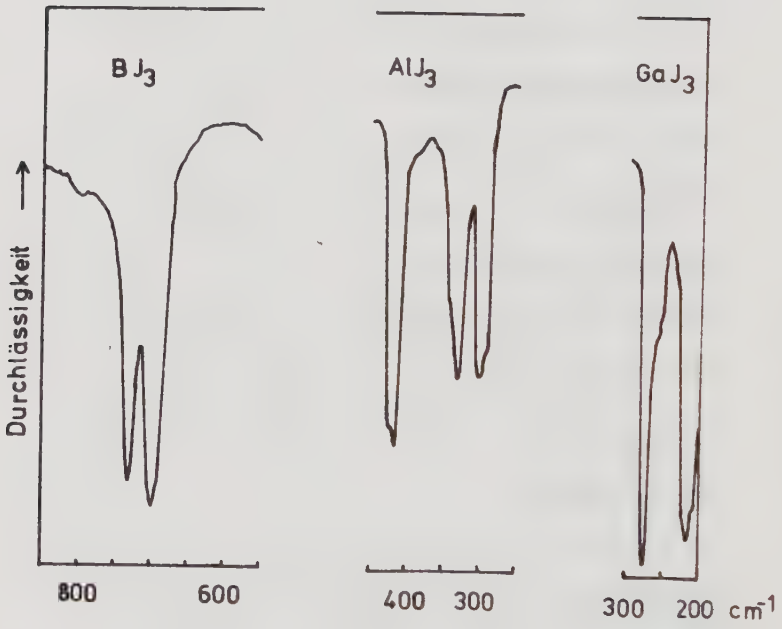
Tabelle 3 (Fortsetzung)

bei 2188,1203,450,370,245,217,204,131 und 99 cm^{-1}.

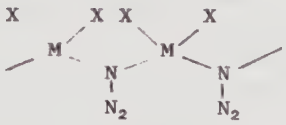
Man findet in allen Spektren neben der intensiven, asymmetrischen Azidvalenzschwingungsbande auch mit großer Intensität die symmetrische Azidvalenzschwingung,was eine weitgehend homöopolare Bindungsbeziehung der Azidgruppen zu den Metallen anzeigt,in einer ionisch vorliegenden Azidgruppierung wäre diese Schwingung IR-inaktiv. Entsprechend werden auch die dazugehörigen Metall-Stickstoffvalenzschwingungen beobachtet,und zwar jeweils zwei Banden,bei den Aziden des Aluminiums bei etwa 490 und 480 cm^{-1},bei denen des Galliums bei etwa 450 und 430 cm^{-1}.Sie werden in ihrer Lage nur wenig durch den Ersatz von Jod gegen Bromliganden am Metall beeinflusst,so daß ihre Zuordnung gesichert erscheint.Die Beobachtung von zwei Banden könnte auf das Vorliegen von Azidobrücken hinweisen:Man erwartet in diesem Fall eine symmetrische und eine asymmetrische NM_2 - Valenzschwingung.Das würde auch einen deutlichen Anteil von Diazoniumstruktur in der Azidogruppe zur Folge haben,was auch durch die auffällig kurzwellige Lage der asymmetrischen Azidvalenzschwingungsbande und einer entsprechend langwelligen Lage der dazugehörigen Schwingung

des symmetrischen Typs gestützt wird.
Die Spektren enthalten keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Halogenobrücken, wie sie in den dimeren Startsubstanzen M_2X_6 vorliegen und dort zu charakteristischen M_2X_2 - Ringschwingungen Anlaß geben, die etwa 150 cm^{-1} langwelliger auftreten als die des terminalen Typs MX_2 (10). (Die IR-Spektren von $[AlI_3]_2$ und $[GaI_3]_2$ sind als Beispiel hierfür auf Abb. 4 abgebildet, man erkennt bei $[AlI_3]_2$ bei 414/421 cm^{-1} die Schwingungen der terminalen Jodatome, und zwischen 280 und 340 cm^{-1} die Al_2I_2 - Ringschwingungen, das entsprechende gilt auch für $[GaI_3]_2$, nur um etwa 140 cm^{-1} langwellig verschoben.)
Die Zuordnung der terminalen Metall - Halogenschwingungen ergibt sich einerseits durch Vergleich mit den entsprechenden Molekülen M_2X_6 (10) als auch durch Vergleich innerhalb der Reihe der Azide X_2MN_3 (X = Br, I) selbst. Sie werden im Vergleich zu den Metallhalogeniden ausnahmslos kurzwellig verschoben, was ein Ausdruck des Elektronegativitätseinflusses der N_3 - Gruppen ist. Das Strukturprinzip der Dihalogenoazide von Aluminium und Gallium läßt

Abb.4 : IR-Spektren von BI_3, AlI_3, GaI_3



sich somit insgesammt als polymeres,gegebenenfalls auch oligomeres oder oligocyclisches System verstehen :



Die Bandenstruktur ist auffallend scharf,was bei dem assoziierten Charakter der Azide auf einen hohen Ordnungsgrad schließen lässt.Für die Metalle resultiert eine lokale Symmetrie C_{2v} ,was sich anhand der Azidvalenzschwingungen in geringfügigen Aufspaltungen bzw. gelegentlich in einer Asymmetrie der Banden bemerkbar macht.
Wegen der Lichempfindlichkeit der Präparate gelang es nur von $GaBr_2N_3$ ein Raman-Spektrum aufzunehmen (Tab. 3,Fußnote;Abb.3e),allerdings nur von mäßiger Qualität.Immerhin bestätigt es durch das Auftreten von Streulinien bei 2188 und 1203 cm^{-1},entsprechend ν_{as} N_3 und ν_s N_3,daß innerhalb der Meßgenauigkeit Koinzidenz mit den IR-Absorbtionen besteht und somit die Zuordnung nach lokaler C_{2v} -Symmetrie am Gallium gerechtfertigt ist.

Lösungen von AlI_2N_3/AlI_3-(bzw.GaI_2N_3/GaI_3-) Gemischen in Benzol

Reines AlI_2N_3 ist,wie bereits berichtet,in Benzol schwerlöslich,es kann jedoch durch Zusatz einer etwa äquimolaren Menge $[AlI_3]_2$ in Lösung gebracht werden.Durch fraktionierte Kristallisation kann das eingesetzte $[AlI_3]_2$ größtenteils wieder aus der Lösung entfernt werden,so daß Lösungen der ungefähren Zusammensetzung $3\ AlI_2N_3 \cdot AlI_3 \cdot n$ Benzol erhalten werden können. Zieht man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab,so resultieren Gemische von $[AlI_3]_2$ und AlI_2N_3. Möglicherweise werden die AlI_2N_3 - Polymerketten durch als Endglieder fungierende AlI_3-Molekeln in oligomere Einheiten aufgespalten,welche dann ihrerseits als Komplexe mit Benzol in benzolischer Lösung beständig sind.Im IR-Spektrum einer solchen Lösung wird $\nu_{as}\ N_3$ im Vergleich zum festen AlI_2N_3 (2190 cm^{-1}) praktisch unverändert bei 2195 cm^{-1} beobachtet,während $\nu_s\ N_3$ eine Veränderung ihrer Lage von 1188 cm^{-1} nach 1272 cm^{-1} erfährt. Aenliche Aromatenkomplexe wurden von Atwood und Mitarbeitern bei verschiedenen Azidokomplexen entdeckt,die ebenfalls nur in Lösung existieren (11).

Die hier beschriebene Komplexbildung erschwert die Isolierung des AlI_2N_3 aus dem Reaktionsgemisch, da immer geringe Reste von unumgesetzten AlI_3 das Reaktionsprodukt in Lösung halten. Man gewinnt das Jodidazid in 60% Ausbeute und großer Reinheit, wenn man das vom Lösungsmittel befreite Reaktionsprodukt mehrfach mit Benzol digeriert, danach jeweils das Benzol abzieht, ein letztes Mal mit einer größeren Menge Benzol aufschlämmt und das schwerlösliche AlI_2N_3 durch Filtration gewinnt.

Beim GaI_2N_3 findet man dieses Verhalten auch, jedoch wesentlich weniger ausgeprägt, die GaI_2N_3/GaI_3 Komplexe sind nur in größerer Verdünnung beständig. Dies entspricht in Anbetracht der im Vergleich zum AlI_3 wesentlich geringeren Löslichkeit des GaI_3 in Benzol ($AlI_3 \approx 80$ g/l, $GaI_3 \approx 30$ g/l bei Raumtemperatur) und des geringer sauren Lewis-charakters des GaI_3 durchaus der Erwartung.

Das grundsätzliche Auftreten dieses Effektes unterstreicht wieder die enge strukturelle Verwandschaft der beiden Dijodometallazide.

3. Darstellung und Eigenschaften von $TiBr_2(N_3)_2$

Bei der Umsetzung von IN_3 mit überschüssigem $TiBr_4$ in CCl_4 erhält man nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur $TiBr_2(N_3)_2$ in Form eines hellroten, feinkristallinen, schwerlöslichen explosiven Niederschlags :

$$TiBr_4 + 2IN_3 \rightarrow TiBr_2(N_3)_2 + I_2 + Br_2$$

Bei Kontakt mit Wasser erfolgt Explosion. Bei vorsichtigem Erwärmen zersetzt sich die Verbindung oberhalb 150°C.

Die Unlöslichkeit des Präparats in unpolaren Lösungsmitteln sowie das Vorliegen als nichtflüchtiger Festkörper im Gegensatz zu den leichtflüchtigen Halogeniden lässt wiederum eine Polymerstruktur vermuten, wobei die Assoziation wahrscheinlich über die alpha-Stickstoffatome der Azidogruppen erfolgt, wie das bei Halogenidaziden schon häufig gefunden wurde, so z.B. bei $TiCl_3N_3$ (12), BCl_2N_3 (13), $SbCl_4N_3$ (14) und anderen (15).

IR- und Raman-Spektrum (Tab 5, Abb.5a, 5b) lassen sich gut in diesem Sinne deuten, allerdings ist

Tabelle 5 (Vergl. Abb. 5a,5b)

IR - Spektrum (in Nujol) und Raman-Spektrum von $TiBr_2(N_3)_2$

IR cm^{-1}	Int.[a]	RE Δcm^{-1}	Int	Zuordnung
3320	ss			$\nu_{as}N_3+\nu_sN_3$
2451	s			2 x ν_sN_3
2175	s			$\nu_{as}N_3$
2130	sst			$\nu_{as}N_3$
2105	m			$\nu_{as}N_3$
1080	s			$\nu_{as}N_3$
1235	sst			$\nu_s N_3$ gegent.
1228	Sch			
		1170	m	$\nu_s N_3$ gleicht.
675	m			δN_3
650	st			δN_3
485	ss	470	s	?
438	st			ν TiBr
385	Sch	385	m	ν TiN
370	Sch			ν TiN
360	st			ν TiN
329	m	330	Sch	ν TiN
		320	m	ν TiN
255	s			δ TiBr

[a] Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1 ,S. 7 .

Abbildung 5a : IR-Spektrum von $TiBr_2(N_3)_2$

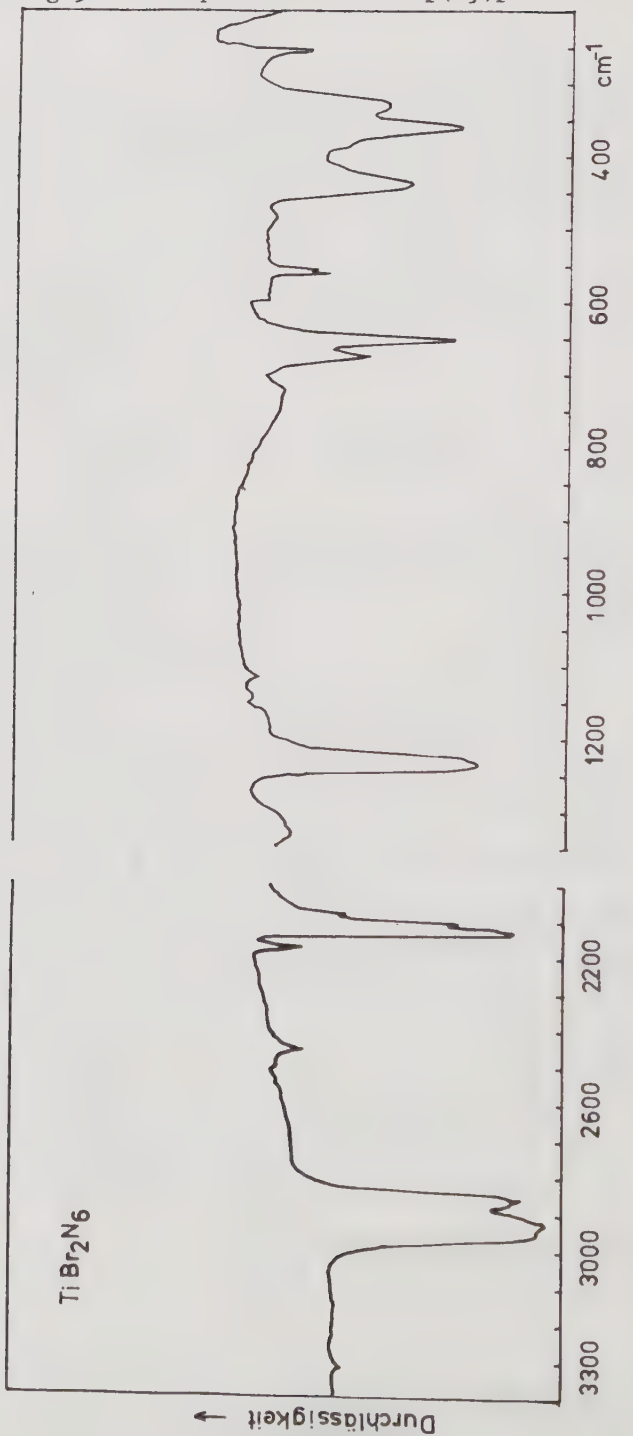
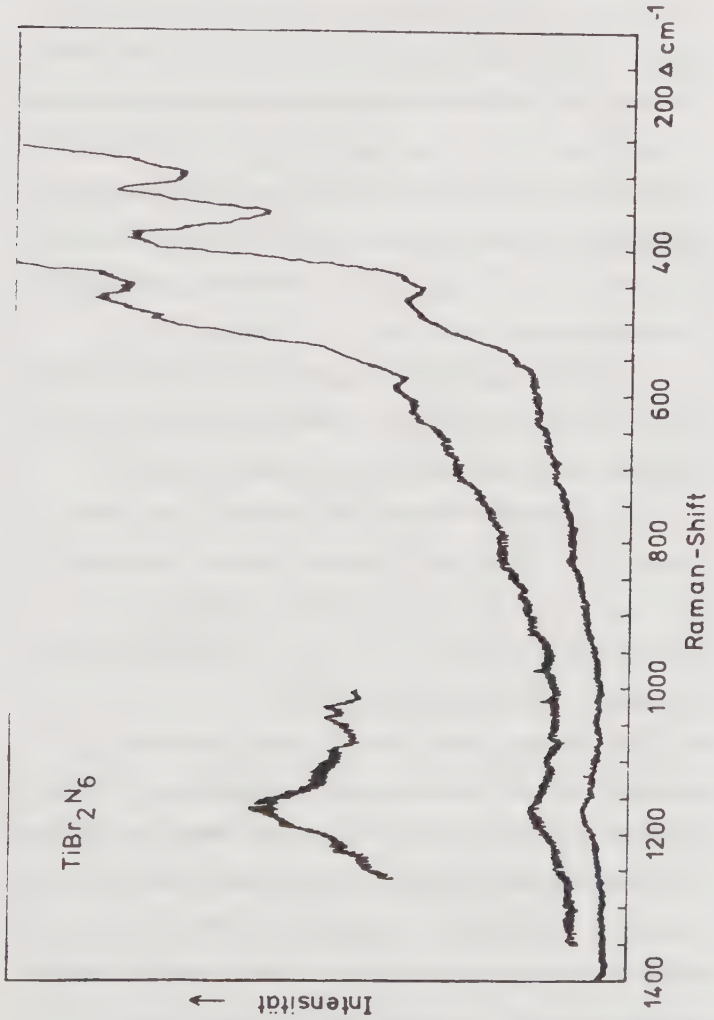


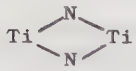
Abbildung 5b : Raman-Spektrum von $TiBr_2(N_3)_2$



das Raman-Spektrum aufgrund der Farbigkeit des Präparats nur von sehr mäβiger Qualität und daher wenig aussagekräftig.Das IR-Spektrum ähnelt bezüglich des Auftretens von scharfen Banden (hoher Ordnungsgrad des Polymers) bzw. des Auftretens der gleichen charakteristischen Bandengruppen (so der ausgeprägten $\nu_s N_3$) denen der zuvor beschriebenen Dihalogenometallazide der 3.Hauptgruppe,was auf eine vergleichbare Struktur mit ebenfalls überwiegend kovalenten Bindungen schlieβen lässt.

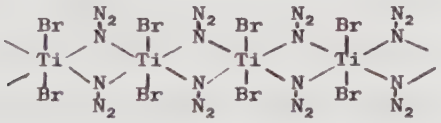
Die asymmetrische Azidvalenzschwingung wird wie bei den Halogenidaziden von Aluminium und Gallium sehr kurzwellig gefunden (2130 cm^{-1}) und entsprechend hierzu die symmetrische sehr langwellig (1235 cm^{-1}),dieses deutet wiederum auf einen deutlichen Diazoniumcharakter der Azidogruppen hin,wie dies bei den bifunktionell gebundenen normalerweise der Fall ist.

Bei Betrachtung von IR- und Raman-Spektrum erkennt man im Bereich der symmetrischen Azid-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum eine starke (strukturierte) Bande bei 1235 cm^{-1} und im Raman-Spektrum eine breite Bande bei 1175 cm^{-1},man kann diese als Gegentakt-(IR) bzw. Gleichtaktschwingung (RE) deuten, wie dies in einem



Ringsystem erwartet werden kann, indem die Schwingungen der Azidogruppen miteinander koppeln. Vergleichbare Verhältnisse findet man im IR-Spektrum des Cl_3TiN_3 (12) : Für die symmetrische Azidvalenzschwingung erscheinen im IR-Spektrum zwei Banden bei 1226 cm^{-1} (sehr stark) und 1175 cm^{-1} (mittelstark). Aufgrund einer wohl niedrigeren Molekülsymmetrie erscheint dort die Gleichtaktschwingung auch im IR-Spektrum.

Dies würde nun umgekehrt bedeuten, daß die vorliegende Verbindung über eine recht hohe Symmetrie verfügen sollte. Bei einer Kettenstruktur mit trans-angeordneten Bromatomen läge in erster Näherung D_{2h} - Symmetrie in der Kette vor:



(Genau D_{2h}-Symmetrie läge dann vor, wenn alle Titan und Stickstoffatome in einer Ebene liegen würden und alle BrTiN-Winkel 90° betrügen, doch damit ist erfahrungsgemäß (15) nicht zu rechnen.)

Auch im TiN und TiBr - Valenzschwingungsbereich (300-500 cm^{-1}) sollte dann Alternativverhalten

beobachtbar sein.Tatsächlich werden zu den starken IR-Banden bei 438 und 360 cm^{-1} die entsprechenden Banden im Raman-Spektrum nicht gefunden,so daß die Annahme von trans-angeordneten Bromatomen gerechtfertigt erscheint.Einschränkend muß jedoch noch auf die schlechte Qualität des Raman-Spektrums verwiesen werden,die einen entgültigen Schluß nicht zulässt.Geringe Aufspaltungen und Schultern bei einigen Valenzschwingungsbanden zeigen zudem noch mehr oder weniger starke Symmetriestörungen im Molekül an,hervorgerufen wahrscheinlich durch Packungseffekte im Gitter.

Die genaue Zuordnung der Banden im TiBr- und TiN-Valenzschwingungsbereich ist unsicher,da sich die Banden möglicherweise zum Teil überlagern und verwertbares Vergleichsmaterial kaum vorhanden ist.Im $TiBr_4$ wird die TiBr Valenzschwingung (Rasse F_2) bei 383 cm^{-1} (16) gefunden, im $TiBr_2(N_3)_2$ sollte sie infolge des Einflusses der beiden stark elektronegativen Azidogruppen nach höheren Wellenzahlen hin verschoben sein. Im IR-Spektrum kommt hierfür nur eine starke Bande bei 438 cm^{-1} in Betracht.Demnach verbleiben für die Titan-Stickstoff-Valenzschwingungen die beiden (strukturierten) Banden bei 360 und 329 cm^{-1}.

4. Darstellung und Eigenschaften von TiI_3N_3

Bei der Umsetzung von IN_3 mit überschüssigem TiI_4 in Benzol bildet sich spontan TiI_3N_3 in Form eines schwarzen,sehr feinteiligen explosiven Niederschlages.Das Präparat ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich bei vorsichtigem Erwärmen bei Temperaturen oberhalb 120°C.

Im IR-Spektrum (Tab.6 ,Abb.6) findet man die typischen,für ein Halogenidazid zu erwartenden Bandengruppen.

Das Auftreten der symmetrischen Azid-Valenzschwingungsbande zeigt eine im wesentlichen kovalente Titan-Azidbindung an.Ihre Aufspaltung könnte von Fermi-Resonanz mit der Azid-deformationsschwingung bei 645/669 cm^{-1} herrühren.Im Bereich von 250 bis 450 cm^{-1} findet man die TiN- und TiI-Valenzschwingungsbanden, die jedoch nicht zuverlässig voneinander separiert werden können.Die Vielzahl der Banden lässt jedoch auf eine relativ unsymmetrische Struktur schließen.Ueber Molekülgröße und eventuell Art der Assoziation lassen sich jedoch nur Vermutungen anstellen.Eine TiI_3N_3-Einheit wird wohl kaum monomer vorliegen;ein solches

Tabelle 6 (Vergl.Abb. 6)

IR-Spektrum von TiI_3N_3 in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
2141	Sch	ν_{as} N_3
2131	sst	ν_{as} N_3
2121	st	ν_{as} N_3
2098	m	ν_{as} N_3
2090	Sch	ν_{as} N_3
1318	m	ν_s N_3
1298	m	ν_s N_3
1239	st	ν_s N_3
1234	m	ν_s N_3
730	s	?
675	Sch	δ N_3
669	m	δ N_3
645	st	δ N_3
635	Sch	δ N_3
575	s	γ N_3
571	s	γ N_3
565	s	γ N_3
559	s	γ N_3
440	m	
385	m	ν TiN, ν TiI
359	st	

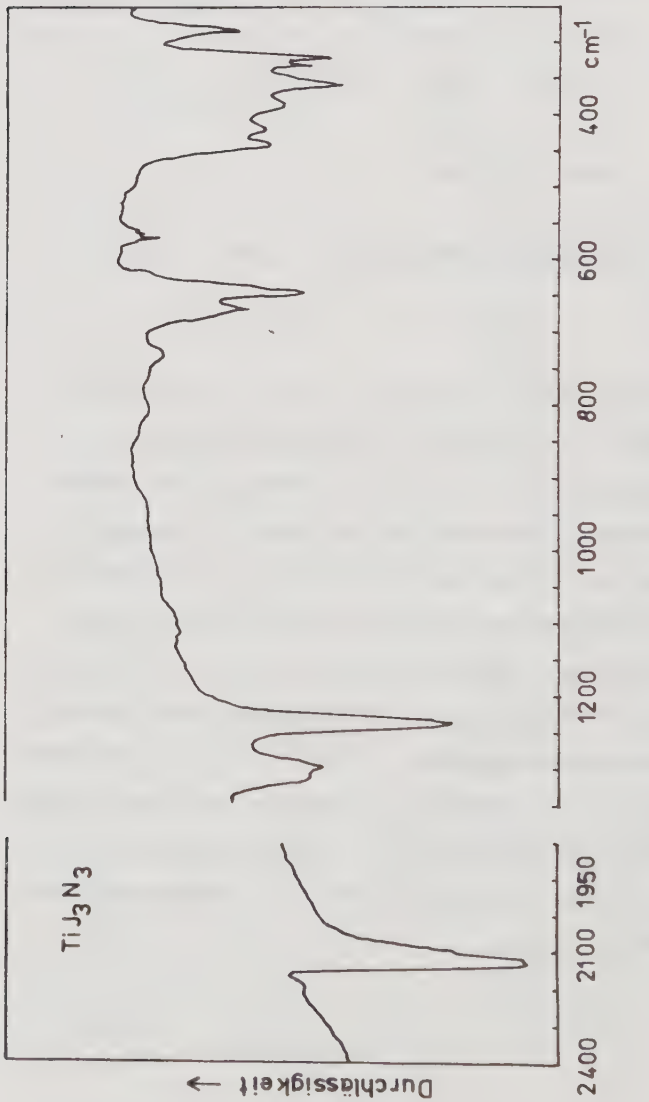
Tabelle 6 (Fortsetzung)

cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
345	Sch	
330	m	} ν TiN,ν TiI
321	st	
282	m	

a) Intensitätsabkürzungen s. Tab. 1 , S. 7 .

Molekül sollte wie TiI_4 leicht flüchtig und löslich in unpolaren Lösungsmitteln sein. Normalerweise sind Halogenidazide über Azidobrücken assoziiert,und so wird es vermutlich auch beim vorliegenden Molekül der Fall sein. Die Azidogruppe sollte hierbei wieder einen deutlichen Diazoniumanteil besitzen,was durch das kurzwellige Auftreten der asymmetrischen Azidvalenzschwingung (2131 cm^{-1}) im IR-Spektrum bzw. das langwellige Auftreten der symmetrischen (1318/1298/1239/1234 cm^{-1}) bestätigt wird. So deuten alle Fakten auf eine Polymerstruktur hin.

Abbildung 6 : IR-Spektrum von TiI_3N_3



5.- Vergleich von $TiCl_3N_3$, $TiBr_2(N_3)_2$ und TiI_3N_3 .

Beim Vergleich der drei Verbindungen fällt auf, daß die Umsetzung des Halogenids mit dem entsprechenden Halogenazid beim $TiBr_4$ zum Diazid, bei $TiCl_4$ und TiI_4 zum Monoazid führt. Dazu werden diesbezüglich die einzelnen Fälle noch einmal betrachtet :

$TiCl_3N_3$ (12,17) bildet nach der Reaktion zunächst ein Dimeres, welches über Chlorobrücken assoziiert. Diese Assoziation veranlasst die Verbindung zum Auskristallisieren und verhindert die Weiterreaktion mit ClN_3.

$TiBr_4$ reagiert vermutlich auch zunächst zum $TiBr_3N_3$ und dimerisiert. Bei einem solchen Dimeren unterbleibt die Polymerisation über Bromobrücken wahrscheinlich aus sterischen Gründen, es verbleibt eine leichlösliche, niedermolekulare Spezies, die leicht mit weiterem IN_3 oder $TiBr_3N_3$ irreversibel zu schwerlöslichem $TiBr_2(N_3)_2$ weiterreagiert.

Beim TiI_4 führt, ähnlich wie bei $TiCl_4$, bereits die 1:1-Umsetzung mit dem Halogenazid zu einem schwerlöslichen Produkt, und zwar, weil TiI_3N_3 vermutlich nicht dimerisiert, sondern polymerisiert, massgeblich für diesen anderen Reaktionsweg sind wohl sterische Gründe; in einem regellosen Polymer können sich die sperrigen Halogenatome flexibler

anordnen als in einem dimeren Molekül mit vergleichsweise starr vorgegebener Molekülstruktur.

6. Darstellung und Eigenschaften von MoI_2N_3

Lässt man auf eine Aufschlämmung von feinverteiltem MoI_3 in CCl_4 mehrere Stunden eine äquimolare Menge von IN_3 einwirken, so resultiert ein schwarzes, schwerlösliches, kaum explosives Pulver der Zusammensetzung MoI_2N_3 :

$$MoI_3 + IN_3 \rightarrow MoI_2N_3 + I_2$$

Die Verbindung ist thermisch bis über 200°C beständig.

Das IR-Spektrum (Tab. 7 ,Abb 7) weist auf einen völlig anderen Verbindungstyp hin, als er bei den Halogenidaziden des Bors, Aluminiums, Galliums und Titans gefunden wurde : Neben der breiten und intensiven asymmetrischen Azid-Valenzschwingungsbande wird die symmetrische Azid-Valenzschwingung nur mit sehr geringer Intensität beobachtet, ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer ionischen Azidgruppierung. (In einem ionischen Azid ist diese Bande IR-inaktiv.)

Im IR-Spektrum des MoI_3 (Abb.7) beobachtet man eine scharfe Bande bei 192 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei etwa 198 cm^{-1}, die der MoI-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Im MoI_2N_3 wird die MoI-Valenzschwingung bei 191 cm^{-1} beobachtet mit einer Schulter bei 200 cm^{-1}; offen-

Tabelle 7 (Vergl.Abb 7)

IR-Spektrum von MoI_2N_3 in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
2095	sst,br	ν_{as} N_3
2041	st	ν_{as} N_3
1315	s	ν_s N_3
1245	s	ν_s N_3
1220	s	ν_s N_3
1155	s	ν_s N_3
787	s	δ N_3
350	m	ν MoN
280	s	?
200	Sch	ν MoI
191	st	ν MoI

a) Intensitätsabkürzungen s. Tab. 1 , S. 7 .

-bar liegen im Azid ganz ähnliche MoI-Bindungsverhältnisse vor als im MoI_3.
MoI_3 kristallisiert in einer β-$ZrCl_3$-Struktur, welche gewöhnlich bei den Trihalogeniden der Uebergangselemente angetroffen wird,in denen das Zentralatom d^1,d^3 oder low-spin d^5 - Konfiguration aufweist,so β-$TiCl_3$,β-$RuCl_3$,β-$ZrBr_3$, $MoBr_3$,TiI_3,ZrI_3,MoI_3,HfI_3 (13).Man ersieht an der Auswahl,daßdie relativen Größenverhältnisse der

Abbildung 7 : IR-Spektrum von MoI_2N_3/MoI_3

Ionen nur einen geringen Einfluß auf den Strukturtyp haben,massgeblich sind wohl elektronische Gesichtspunkte.

In der β-$ZrCl_3$-Struktur bilden die Halogenatome eine hexagonal-dichteste Kugelpackung,die Metallatome besetzen ein Drittel der Oktaederlücken, aber in der Weise,daß parallel zur c-Achse Metallketten durch das Gitter laufen,die daraus resultierenden starken Metall-Metall Bindungen verzerren die Kugelpackung so,daß die besetzten Oktaederlücken kleiner werden als die unbesetzten. Das wesentliche Element der Struktur ist die Metallkette,wobei jedes Metallatom oktaedrisch von Halogenatomen umgeben ist.

Eine Metallkette kann auch im MoI_2N_3 vorliegen, ein drittel der Jodidionen im MoI_3 könnte mehr oder weniger regelmässig durch Azidionen ersetzt sein.

Zu diskutieren wäre für MoI_2N_3 auch eine Clusterstruktur,etwa $(Mo_6I_{12})(N_3)_6$,vorstellbar z.B. als ein Oktaeder,an dessen Ecken sich Mo-Atome befinden,die über die Kanten mit Jodatomen verbunden sind.

7. Darstellung und Eigenschaften von $MoBr_3N_3$

$MoBr_4$ reagiert in CCl_4-Suspension mit einer äquimolaren Menge IN_3 bei Raumtemperatur langsam zu Molybdänbromidazid $MoBr_3N_3$:

$$MoBr_4 + IN_3 \rightarrow MoBr_3N_3 + IBr$$

Das Azid erhält man in Form eines schwarzbraunen, hygroskopischen sehr explosiven Pulvers,das in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich ist.Da im Kontakt mit CCl_4 bereits während der Darstellung langsame Zersetzung zu $MoNBr_3$ stattfindet,kann das Präparat nicht analysenrein erhalten werden;die Charakterisierung erfolgt daher nur IR-spektroskopisch.
Bei der Umsetzung von $MoBr_3$ mit IN_3 in CCl_4 entsteht,wie der Vergleich der IR-Spektren zeigt, das gleiche Bromidazid :

$$MoBr_3 + IN_3 \rightarrow MoBr_3N_3 + 1/2\ I_2$$

Daher erscheint die stöchiometrische Zusammensetzung $MoBr_3N_3$ gesichert,was auch in Uebereinstimmung mit dem abgeschätzten Redoxpotential des Jodazids steht,das ganz in der Nähe von dem des Jods liegen sollte,so daß über die

Oxidationsstufe Mo(IV) hinaus keine weitere Oxidation des Molybdäns zu erwarten ist.
Die Umsetzungen von $MoBr_3$ und $MoBr_4$ weisen jedoch noch einen signifikanten Unterschied auf : $MoBr_4$ reagiert quantitativ mit IN_3, wobei nach etwa 24 Stunden Reaktionsdauer in vollständiger Ausbeute $MoNBr_3$ erhalten wird. Der prozentuale Anteil $MoBr_3N_3$ im Reaktionsgemisch ist während der Reaktion immer vergleichsweise gering.
$MoBr_3$ reagiert nicht quantitativ mit IN_3, schätzungsweise dürfte ein etwa 50% iger Umsatz erreicht werden. Das dann resultierende Reaktionsprodukt reagiert nicht weiter mit IN_3, das entstandene Azid zersetzt sich selbst beim Kochen nicht zum Nitrid. Die IR-Spektren der aus $MoBr_3$ und $MoBr_4$ erhaltenen Azide sind jedoch identisch.
Vielleicht bilden $MoBr_3$ und $MoBr_3N_3$ ein schwerlösliches, thermostabiles Addukt, wodurch die Weiterreaktion verhindert wird.
Das IR-Spektrum (Tab. 8, Abb. 8) entspricht wiederum der Charakteristik weitgehend kovalent gebundener Azidgruppen mit Brückenfunktion der alpha-N-Atome. Ein sehr verwandtes IR-Spektrum weist das zu $MoBr_3N_3$ analog zusammengesetzte $TiCl_3N_3$ auf (12), das wie schon erwähnt, über die alpha-N-Atome verbrückte Dimere aufweist, die ihrerseits über Chlorobrücken zu Polymeren

Tabelle 8 (Vergl.Abb. 8)

IR-Spektrum von $MoBr_3N_3$ in Nujol.

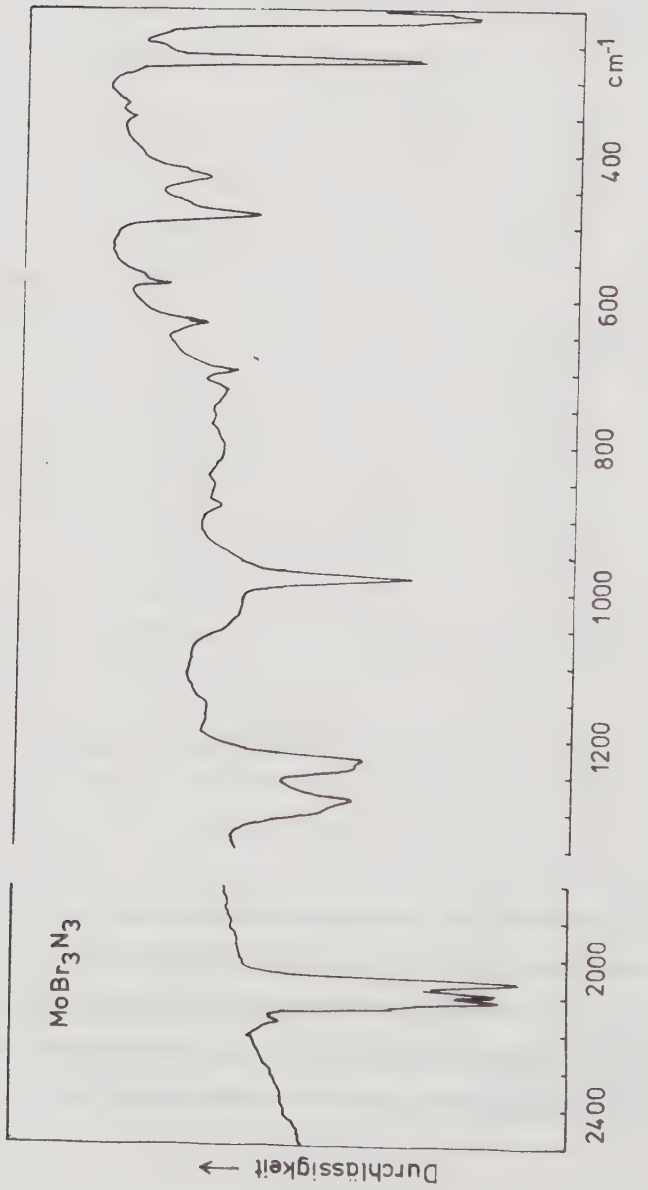
cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
2110	m	ν_{as} N_3
2090	m	ν_{as} N_3
2075	st	ν_{as} N_3
1295	Sch	ν_s N_3
1282	s	ν_s N_3
1240	s	ν_s N_3
1229	s	ν_s N_3
695	s	δ N_3
630	s	δ N_3
578	s	γ N_3
570	Sch	γ N_3
484	m	ν MoN
434	s	ν MoN

a) Intensitätsabkürzungen siehe Tab. 1, S.7 .

verknüpft sind.

Das Auftreten von vier N_3-Valenzschwingungen des symmetrischen Typs ist vermutlich durch Fermi-Resonanz mit der N_3-Deformationsschwingung bei 630 cm^{-1} bedingt. Molybdän-Stickstoff-Valenzschwingungen lassen sich bei 484 und 434 cm^{-1}

Abbildung 8 : IR-Spektrum von $MoBr_3N_3$



erkennen,die sich aufgrund ihrer langwelligen Lage im Vergleich zur MoN-Valenzschwingung von $MoCl_4(N_3)_2$ (552 cm^{-1}) (3) als Brückenvalenzschwingung deuten lassen.

8. Vergleichende Betrachtung der Metallbromid- und -jodidazide mit den Metallchloridaziden.

Nachdem nun erstmalig eine größere Anzahl von Metalljodid- und -bromidaziden dargestellt worden ist,ist es möglich geworden,diese Stoffklasse mit den schon in größerer Zahl länger bekannten Metallchloridaziden zu vergleichen.
Besonders auffällig ist,daß bisher fast nur oligomere bzw. polymere Jodid- und Bromidazide gefunden wurden (Ausnahmen : BBr_2N_3 (6),WBr_5N_3 (18)) ,wogegen bei den Metallchloridaziden niedermolekulare Spezies häufig anzutreffen sind,z.B. BCl_2N_3 (8),$AlCl_2N_3$ (7),$MoCl_4(N_3)_2$ (3), $SbCl_4N_3$ (14) und mit Einschränkung auch $TiCl_3N_3$ (12,17).Der Grund für dieses Verhalten mag,wie schon erwähnt,sterischer Natur sein,wonach sich sperrige Liganden in einem Polymer flexibler, d.h. unsymmetrischer anordnen können als das in niedermolekularen,meist dimeren oder trimeren Molekülen mit relativ starr vorgegebener Symmetrie möglich ist.
Die Schwerlöslichkeit der Metalljodid- und -bromidazide hat bisher die Darstellung von Einkristallen und somit röntgenographische Untersuchungen verhindert.Die Farbigkeit und Lichtempfindlichkeit der meisten Präparate

verhindert die Aufnahme guter Raman-Spektren,die Schwerflüchtigkeit macht sinnvolle massenspektroskopische Untersuchungen unmöglich.Somit sind die Metalljodid- und -bromidazide insgesamt viel weniger gut strukturell abgesichert als die Metallchloridazide.

Eingeschränkt sind die präparativen Möglichkeiten durch die relativ (zu Cl_2,F_2) niedrigen Redoxpotentiale von Br_2,I_2 und IN_3 : Viele Metallhalogenidazide mit Zentralatomen in hohen Oxidationsstufen sind wohl in Form ihrer Chloridazide zugänglich,nicht jedoch als Bromid- oder Jodidazide ($SbCl_4N_3$,(14),$MoCl_4(N_3)_2$ (3), WCl_5N_3 (3),UCl_5N_3 (18) u.a.).

9. Die Reaktivität von IN_3 gegenüber Metallhalogeniden.

Jodazid hat sich inzwischen als vielseitiges Azidierungsmittel erwiesen;es reagiert mit vielen Metallhalogeniden unter Bildung der entsprechenden Metallhalogenidazide,so mit BI_3,AlI_3,GaI_3,TiI_4, $TiBr_4$,$MoBr_3$,$MoBr_4$,$MoCl_5$ (19),VCl_4 (19),WCl_6 (19), $NbCl_5$ (19),UCl_5 (20).
Keine Reaktion tritt ein mit RuI_3,$OsCl_4$ (19), $NbBr_5$ und TaI_5.
Der Grund,warum IN_3 mit RuI_3 und $OsCl_4$ gar nicht, mit $MoBr_3$,$MoBr_4$ und MoI_3 nur langsam reagiert, mag in den hohen Gitterenergien der Substanzen zu suchen sein,es handelt sich durchweg um hochpolymer vorliegende "niedere Halogenide" von Uebergangsmetallen,die allgemein meist wenig reaktionsfreudig und oft sehr schwerlöslich sind. Bei $NbBr_5$ und TaI_5 dürfte die zu geringe Polarität der Bindungen ausschlaggebend gewesen sein,da $NbBr_5$ selbst in CH_3CN,in dem es sehr wenig löslich ist,nicht mit IN_3 reagiert.

II. Darstellung, Eigenschaften und Derivate von $MoNBr_3$.

1. Darstellung und Eigenschaften von $MoNBr_3$.

Wie schon in Kapitel I,7 erwähnt wurde und im anstehenden Kapitel genauer beschrieben werden soll, führt die Reaktion von $MoBr_4$ mit IN_3 in CCl_4 zu $MoBr_3N_3$, welches sich im Kontakt mit dem Suspensionsmittel CCl_4 bei Raumtemperatur, schneller beim Erhitzen, zu $MoNBr_3$ zersetzt :

$$MoBr_3N_3 \rightarrow MoNBr_3 + N_2$$

Die Reaktion verläuft quantitativ in Bezug auf ursprünglich eingesetztes Jodazid und liefert $MoNBr_3$ in Form eines sehr feinen, braunen hygroskopischen Pulvers.
Die Verbindung lässt sich nicht sublimieren, sie zersetzt sich im Hochvakuum bei Temperaturen oberhalb 200°C unter Bromabgabe zu $MoNBr_2$:

$$MoNBr_3 \rightarrow MoNBr_2 + 1/2\ Br_2$$

(Die Eigenschaften und Derivate des $MoNBr_2$ werden in Abschnitt III beschrieben.)

Tabelle 9 (Vergl.Abb. 9)

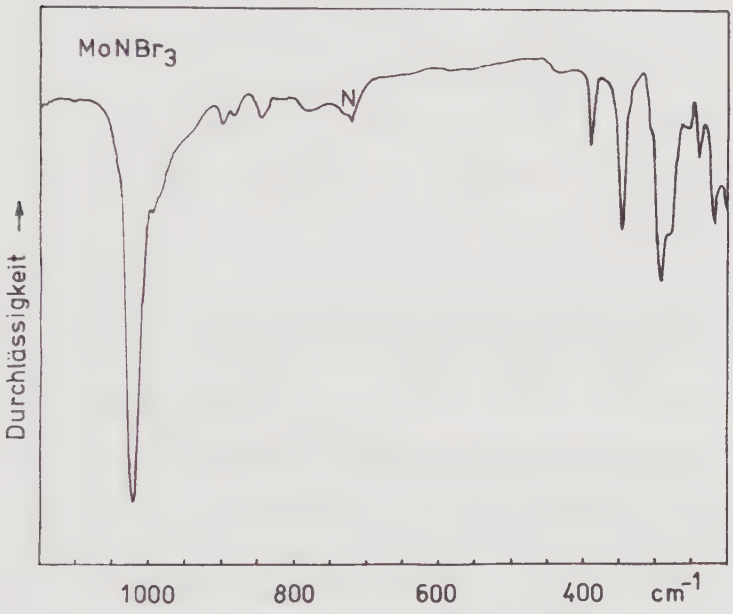
IR-Spektrum von $MoNBr_3$ in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1025	sst	ν Mo≡N
389	m	δ MoN
346	m-st	γ MoN
290	st	ν MoBr terminal
275	Sch	
250	ss	
235	s	ν MoBr Brücke
215	m	

a) Intensitätsabkürzungen s. Tab. 1 , S. 7 .

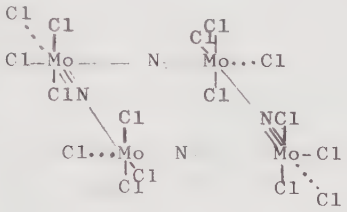
Die geringe Flüchtigkeit des $MoNBr_3$ und seine Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4, CH_2Cl_2 und Benzol weist auf einen assoziierten Charakter im festen Zustand hin. Im IR-Spektrum (Tab.9,Abb.9) findet man eine starke Absorption bei 1025 cm^{-1}, welche der Molybdän-Stickstoff-Valenzschwingung zugeordnet wird. Sie wird im gleichen Bereich gefunden wie die Metall-Stickstoff Valenzschwingungsbande von $MoNCl_3$ und $WNCl_3$ (1039 cm^{-1} bzw. 1084/ 1068 cm^{-1} (3)) .Sie weist damit einen hohen

Abbildung 9 : IR-Spektrum von $MoNBr_3$



Bindungsgrad auf,der formal zwischen einer Doppelbindung und einer Dreifachbindung eingestuft werden kann.J.Goubeau hat der MoN-Bindung im $MoNCl_3$ aufgrund von Kraftkonstantenberechnungen einen Bindungsgrad von 2,2 zugeschrieben (21). Der röntgenographisch bestimmte MoN-Bindungsabstand im $MoNCl_3$ von 1,64 Å (164 pm) (22) liegt auch in dem Bereich,der für eine MoN Dreifachbindung etwa zu erwarten ist (23). Die Bindungsverhältnisse im $MoNBr_3$ dürften denen im $MoNCl_3$ sehr ähnlich sein.Die nach dem Zweimassenmodell berechnete Kraftkonstante der MoN-Bindung des $MoNBr_3$ liegt mit 7,6 mdyn/Å etwas niedriger als die des $MoNCl_3$ (7,9 mdyn/Å). Dieser etwas geringere Bindungsgrad kann in einem etwas größeren π-Anteil der MoBr-Bindungen begründet sein,da die größeren Orbitale der Bromatome eventuell besser mit den Orbitalen des Molybdänatoms wechselwirken können als die der Chloratome,jedoch kommt auch der verringerte Elektronegativitätseinfluß hierbei zur Geltung. Unter den Bedingungen des Massenspektrometers mit Elektronenstoßanregung verdampft $MoNBr_3$ als Monomeres,während,wie schon erwähnt,seine geringe Flüchtigkeit und die Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auf einen assoziierten

Charakter im festen Zustand hinweisen.Damit verhält sich $MoNBr_3$ ähnlich wie $MoNCl_3$,das im kristallinen Zustand tetramer vorliegt (22) :



(Die $(MoNCl_3)_4$-Moleküle sind untereinander über Chlorobrücken trans zur Mo≡N Dreifachbindung verknüpft.)

Das IR-Spektrum von $MoNBr_3$ ist dem des $MoNCl_3$ (3) recht ähnlich.Die Bedeutung der Bande bei 1025 cm^{-1} wurde bereits diskutiert.Im langwelligen Bereich des Spektrums ermöglicht der Vergleich mit den IR-Spektren von $MoBr_3$ und $MoBr_4$ (Tabelle 10,Abb. 10) die Festlegung von δ MoN- und ν MoBr-Schwingungen,die für $MoNCl_3$ wegen des Zusammenfallens von Deformations- und Valenzschwingungen unsicher waren.Die Beobachtung zweier MoN-Deformationen im $MoNBr_3$ bei 389 und 346 cm^{-1} ist eine weitere Stütze für das Vorliegen einer (wahrscheinlich tetramer) assoziierten Struktur mit Mo≡N-Mo -Brücken,sodaß sich diese

Tabelle 10 (Vergleiche Abb. 10)

IR-Spektren von $MoBr_3$ und $MoBr_4$.

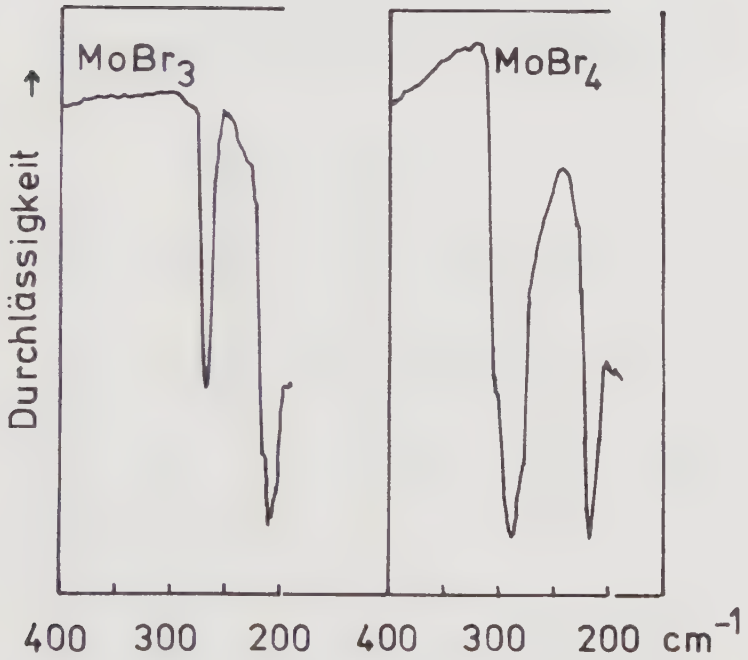
$MoBr_3$		$MoBr_4$		
cm^{-1}	Int.[a]	cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		305	Sch	
268	st	288	sst	} ν MoBr terminal
		278	Sch	
210	st	218	st	ν MoBr, Brücke

a) Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1, S. 7 .

Schwingungen als ebene und nichtebene Deformation deuten lassen. Im Gebiet der MoBr-Valenzschwingungen lassen sich mit den Bandengruppen bei 290 und ~235 cm^{-1} sowohl terminale Br-Liganden als auch Mo-Br-Mo Brücken erkennen, so daß die Koordination am Molybdänatom insgesamt sechs beträgt.

In Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften, wie $POBr_3$ (dem zur Erniedrigung des Schmelzpunktes CCl_4 zugesetzt wird) und Cl_3CCN geht $MoNBr_3$ in Lösung, im ersteren Fall bildet sich ein beständiges Solvat $MoNBr_3 \cdot POBr_3$, aus einer Lösung in CCl_3CN kann $MoNBr_3$ unverändert zurückgewonnen werden.

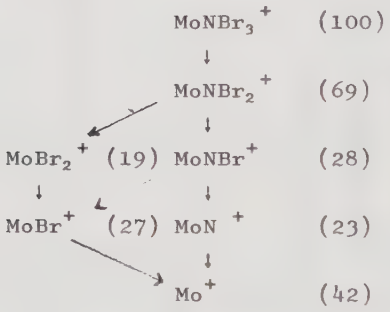
Abbildung 10 : IR-Spektren von $MoBr_3$ und $MoBr_4$



Auch mit anderen Lewis-Basen bildet $MoNBr_3$ Addukte, so mit $POCl_3$, $P(C_6H_5)_3$ und Bromidionen, die im folgenden Kapitel zusammen mit dem $POBr_3$-Addukt genauer behandelt werden.

Im Massenspektrum läßt sich bei 70 eV (Elektronenstoßanregung) folgendes Abbauschema erkennen :

(In Klammern relative Intensitäten in %)



2. Versuche zur Darstellung von Molybdännitridjodiden.

Als Zugang zu Molybdännitridjodiden kann man entsprechend der oben beschriebenen Methoden zwei Wege versuchen;z.B. die thermische Zersetzung von MoI_2N_3 :

$$MoI_2N_3 \rightarrow MoNI_2 + N_2$$

und die Jodierung von $MoNBr_3$ mit BI_3 oder AlI_3 :

$$MoNBr_3 + AlI_3 \rightarrow MoNI_3 + AlBr_3$$

MoI_2N_3 lässt sich in siedendem CCl_4 jedoch nicht zersetzen.
Beim Zusammenschmelzen von BI_3 mit $MoNBr_3$ erfolgt keine Reaktion.
Bei längerem Kochen von AlI_3 mit $MoNBr_3$ in Benzol tritt Reduktion des Molybdäns ein,die ungefähr der Gleichung folgt :

$$MoNBr_3 + AlI_3 \rightarrow \text{"MoNI"} + AlBr_3 + I_2$$

Das entstandene Produkt besitzt etwa die Zusammensetzung $MoNI_{0,8}$ und spaltet bei Aufbewahren laufend Jod ab.

Im IR-Spektrum findet man eine Absorption bei 676 cm^{-1}, die der Molybdän-Stickstoff-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Molybdän-Stickstoff-Einfachbindungen findet man normalerweise um 500 cm^{-1} (Vergl. $MoBr_3N_3$: ν MoN: 484 cm^{-1}; 434 cm^{-1}; $MoCl_4(N_3)_2$: 522 cm^{-1} (3)), somit kann der MoN-Bindung hier noch ein deutlicher Mehrfachbindungsanteil zugeordnet werden. Es handelt sich jedoch nicht um ein Nitrid mit Zwei- bis Dreifachbindung zum Metall und ist daher im Rahmen der vorliegenden Untersuchung uninteressant.

Die Existenz einer Verbindung $MoNI_3$ oder $MoNI_2$ ist durchaus denkbar, sie sollte jedoch thermisch äusserst labil sein. Es müsste daher eine schonende Methode gefunden werden, um $MoNBr_3$ zu jodieren.

II. 3-8 Derivate des $MoNBr_3$.

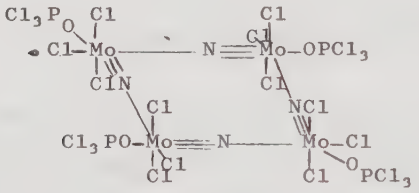
Wie $MoNCl_3$ und $WNCl_3$ (24,25,26) sollte auch $MoNBr_3$ gegenüber Lewis-Basen als Lewis-Säure fungieren. Als Reaktionspartner wurden angeboten : $POBr_3$, $POCl_3$, $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, $[(C_6H_5)_4P]Br$ und Cl_3CCN, in allen Fällen ausser dem letzten erhält man Addukte, welche im folgenden beschrieben werden.

3. Reaktion von $MoNBr_3$ mit $POBr_3$.

Rührt man eine Suspension von $MoNBr_3$ längere Zeit in einem Gemisch von CCl_4 und überschüssigem $POBr_3$ bei etwa 50°C, so erhält man in vollständigem Umsatz $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ in Form eines braunen, hygroskopischen Pulvers, das bei der Reaktion zum Teil in Lösung geht.
Oberhalb von 100°C zersetzt sich das Addukt im wesentlichen unter Bromabspaltung, aber auch bei Raumtemperatur entwickelt die Verbindung kontinuierlich geringe Mengen an Brom, was sich analytisch in einem zu niedrigen Bromgehalt äussert:
Brom berechnet 75,43%, gefunden 73,60 ±0,2 % .
Die Löslichkeit des Addukts in $POBr_3/CCl_4$ (CCl_4 dient zur Erniedrigung des Schmelzpunktes von

$POBr_3$) deutet auf eine niedermolekulare Struktur der Verbindung hin. Das IR-Spektrum (Tab.11, Abb.11) ist dem des $MoNCl_3 \cdot POCl_3$ (26) recht ähnlich, so daß man daraus schließen kann, daß die beiden Substanzen strukturell vergleichbar sind.

Im $MoNCl_3 \cdot POCl_3$ ist das tetramere Gerüst des $MoNCl_3$ erhalten geblieben, seine Struktur wird hier schematisch wiedergegeben (26) :



In der trans-Position zum dreifach gebundenen Nitridliganden ist (anstelle eines Chloratoms eines Nachbarmoleküls im $MoNCl_3$) ein $POCl_3$-Molekül über den Sauerstoff an das Mo-Atom koordiniert.

Im IR-Spektrum werden die PO-Valenzschwingungen des koordinierten $POBr_3$ bei 1231, 1210 und 1139 cm^{-1} beobachtet, sie sind gegenüber der PO-Valenzschwingung des freien $POBr_3$ (1250 cm^{-1}) deutlich langwellig verschoben. Dies ist typisch für koordinierte POX_3-Molekeln (X = Cl, Br) (27) .

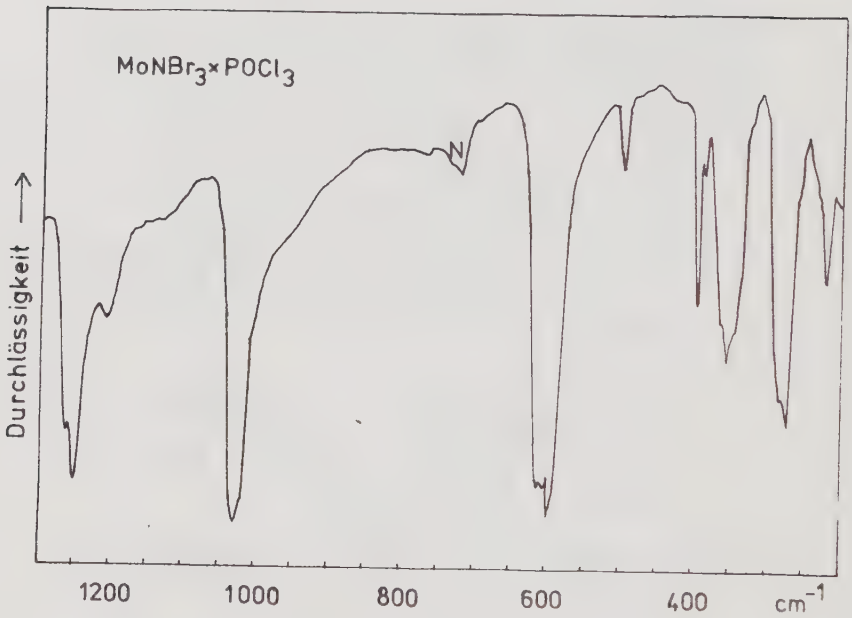
Tabelle 11 (Vergl.Abb.11)

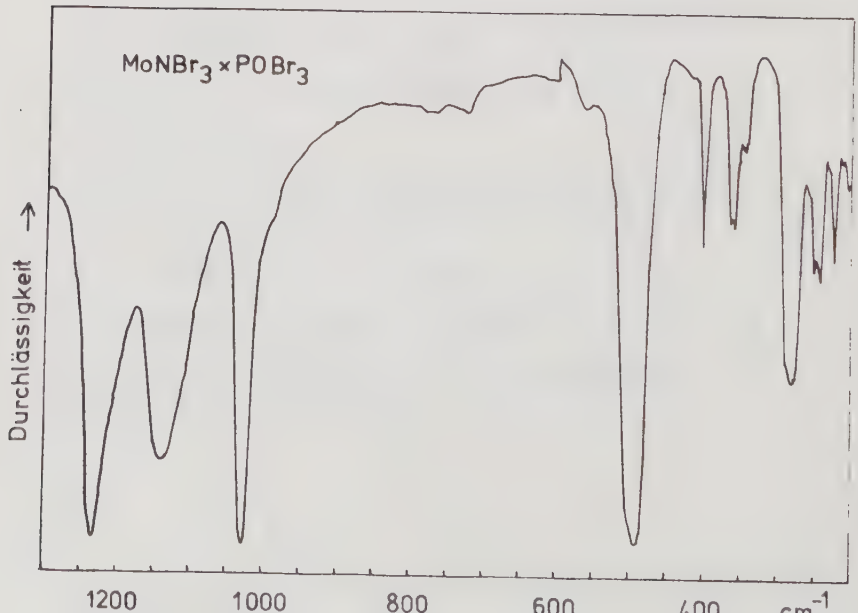
IR-Spektrum von $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1232	sst	ν PO
1210	Sch	ν PO
1143	sst	ν PO
1028	st	ν Mo≡N
565	ss	?
505	Sch	ν PBr
490	sst	ν PBr
400	m	δ MoN δ PO
365	m	
359	m	
342	s	
280	st	ν MoBr
250	m	
241	m	δ PBr
222	m	

[a] Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1, S. 7 .

Abb. 11 und 12 : IR-Spektren von $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ und $MoNBr_3 \cdot POCl_3$





Das Auftreten von drei Banden im PO-Valenzschwingungsbereich schließt das Vorliegen einer einfachen,monomeren Struktur des Adduktes aus, ist dagegen gut mit der Vorstellung eines tetrameren Moleküls (wie im $MoNCl_3 \cdot POCl_3$) in Einklang zu bringen.In einem solchen Molekül sollten vier PO-Valenzschwingungen existieren : ν_sPO und ν_{as}PO jeweils als Gleich- und Gegentaktschwingung. (Angaben über die Ringsymmetrie lassen sich aufgrund der fehlenden Raman-Daten nicht machen)
Die MoN-Valenzschwingungsbande bei 1028 cm^{-1} ist gegenüber der des $MoNBr_3$ nur sehr wenig kurzwellig verschoben;man erkennt daran,daß die beiden Substanzen sich im MoN-Bindungsbereich kaum unterscheiden.
Die PBr-Valenzschwingungsbanden um 490 cm^{-1} sind mit denen im freien $POBr_3$ praktisch identisch.
Zwischen 300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} findet man die PO- und MoN-Deformationsschwingungsbanden;für ein tetrameres Molekül sind theoretisch vier Schwingungen zu erwarten : Je eine ebene und eine nichtebene PO- bzw. MoN-Deformation,was mit der Beobachtung übereinstimmt.
Eine starke Bande bei 280 cm^{-1} wird den Valenzschwingungen der terminalen Bromatome am Molybdän zugeordnet,sie liegt im gleichen Bereich wie die entsprechenden Schwingungen im $MoNBr_3$ (290/275 cm^{-1}).

Da im $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ keine Bromobrücken mehr zu erwarten sind, gehen die von 270 bis 200 cm^{-1} aufgefundenen Banden wohl auf PBr-Deformationsschwingungen zurück.

Im Gegensatz zu $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ und dem anschließend zu besprechenden $MoNBr_3 \cdot POCl_3$ ist $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ thermisch unbeständig : es zersetzt sich langsam unter Bromabspaltung. Hierfür können sterische Gründe vermutet werden : Das große $POBr_3$-Molekül findet am sechsfach koordinierten Molybdänatom nicht genügend Platz, dieser wird dann durch Abspaltung eines Bromatoms geschaffen.

Eine sterische Erleichterung am Mo-Atom könnte natürlich auch durch die Spaltung der MoN-Einfachbindung im vermutlich tetrameren Molekül erreicht werden, aber hierfür ist wohl die Donorfähigkeit bzw. Basizität des $POBr_3$-Moleküls nicht groß genug.

4. Die Reaktion von $MoNBr_3$ mit $POCl_3$.

Auch gegenüber $POCl_3$ fungiert $MoNBr_3$ als Lewis-Säure. Lässt man mehrere Tage gasförmiges $POCl_3$ auf $MoNBr_3$ einwirken, so bildet sich das Addukt $MoNBr_3 \cdot POCl_3$ als schwarzes, amorphes Pulver, das sich bei Temperaturen oberhalb 100°C zersetzt. Infolge der Heterogenität der Reaktion gelingt es jedoch nicht, die Reaktionspartner vollständig miteinander umzusetzen, man findet gewöhnlich einen 5-10 % igen $POCl_3$-Unterschuß. Bei Kontakt mit flüssigem $POCl_3$ wird jedoch $MoNBr_3$ teilweise chloriert, so daß das Addukt nicht analysenrein darstellbar ist.

Nach dem IR-Spektrum (Tab.12, Abb.12) scheinen ähnliche Verhältnisse wie in den Verbindungen $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ und $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ vorzuliegen. Die PO-Valenzschwingungsbanden findet man bei 1265, 1251 und 1210 cm^{-1}, deutlich niedriger als im freien $POCl_3$ (1295 cm^{-1}) und nahezu identisch mit denen des $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ (1258, 1210 cm^{-1}) (26). Aehnlich wie beim $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ (26) ist auch hier die Mo≡N-Valenzschwingungsbande geringfügig gegenüber der Bande im $MoNBr_3$ ($MoNCl_3$ (3)) nach höheren Wellenzahlen verschoben (von 1025- nach 1030 cm^{-1}) und verbreitert mit zwei Schultern nach niederen Wellenzahlen (1025, 1005 cm^{-1}).

Tabelle 12 (Vergl.Abb.12)

IR-Spektrum von $MoNBr_3 \cdot POCl_3$ in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1265	st	ν PO
1251	st	ν PO
1210	m	ν PO
1030	sst	ν Mo≡N
1020	Sch	ν Mo≡N
1005	Sch	ν Mo≡N
611	sst	ν PCl
601		
600		
592		
500	s	δ PO δ MoN δ PCl_3
399	m	
389	s	
370	Sch	
365	m	
359	st	
347	m	
340	Sch	
290	Sch	ν MoBr
282	st	ν MoBr
272	sst	ν MoBr
220	m	ν MoO ?

Tabelle 12 (Fortsetzung), Fußnote :

[a] Intensitätsabkürzungen siehe Tab. 1 , S. 7 .

Um 600 cm^{-1} findet man die PCl-Valenzschwingungen und bei 282 und 272 cm^{-1} die MoBr-Valenzschwingungen entsprechend den Verhältnissen im $POBr_3$-Addukt (280 cm^{-1}).

Auf eine Strukturdiskussion für $MoNBr_3 \cdot POCl_3$ wird verzichtet, da das für $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ gesagte sinngemäß auch für diese Verbindung gilt.

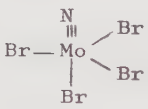
5. Die Reaktion von $MoNBr_3$ mit $[(C_6H_5)_4P]Br$.

$MoNCl_3$ und $WNCl_3$ bilden mit $[(CH_3)_4N]Cl$ und $[(C_6H_5)_4As]Cl$ Verbindungen vom Typ $[MNCl_4]^-$ und $[MNCl_5]^{2-}$ (M=Mo,W) (24,25),ebenso reagiert das zum $MoNBr_3$ isoelektronische $NbOBr_3$ mit CsBr zu $[NbOBr_4]^-$ und $[NbOBr_5]^{2-}$ (28).Danach ist zu erwarten,daß die Umsetzung von $MoNBr_3$ mit $[(C_6H_5)_4P]Br$ zu $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ und gegebenenfalls zu $[(C_6H_5)_4P]_2[MoNBr_5]$ führen sollte.
Die Reaktion von $MoNBr_3$ mit äquimolarem oder überschüssigem $[(C_6H_5)_4P]Br$ führt ausschließlich zu $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$;der am Molybdän sechsfach koordinierte Komplex $[(C_6H_5)_4P]_2[MoNBr_5]$ konnte nicht dargestellt werden.
$[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ ist ein braunschwarzes,hygroskopisches Pulver,löslich in CH_2Cl_2,aber schwerlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 und Benzol.
Mit siedendem Methylenchlorid tritt Ligandenaustausch ein unter Bildung von $[(C_6H_5)_4P][MoNCl_4]$, das man in Form von roten Nadeln erhält :

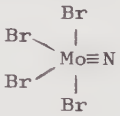
$$[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4] + 2\ CH_2Cl_2 \rightarrow [(C_6H_5)_4P][MoNCl_4] + 2\ CH_2Br_2$$

Für das $[MoNBr_4]^-$ -Ion kommen im wesentlichen drei Strukturen in Frage :

C_{4v}



C_{3v}



C_{2v}

Die drei Formen sollten grundsätzlich IR-spektroskopisch unterscheidbar sein.Im Bereich der Molybdän -Brom-Valenzschwingungen wird jeweils das Auftreten folgender Schwingungen im IR-Spektrum erwartet :

C_{4v} : A_1 , E

C_{3v} : A_1 , A_1 , E

C_{2v} : A_1 , A_1 , B_1 , B_2

Gefunden werden im IR-Spektrum (Tab. 13, Abb. 13) zwischen 200 und 300 cm^{-1} insgesamt fünf Banden (291,280,274;230,223 cm^{-1}),so daß nach der Anzahl der Banden eine Strukturzuordnung nicht vorgenommen werden kann.Die fünf Banden werden aber in zwei deutlich unterscheidbaren Frequenzbereichen angetroffen : Um 270 und um 220 cm^{-1}.

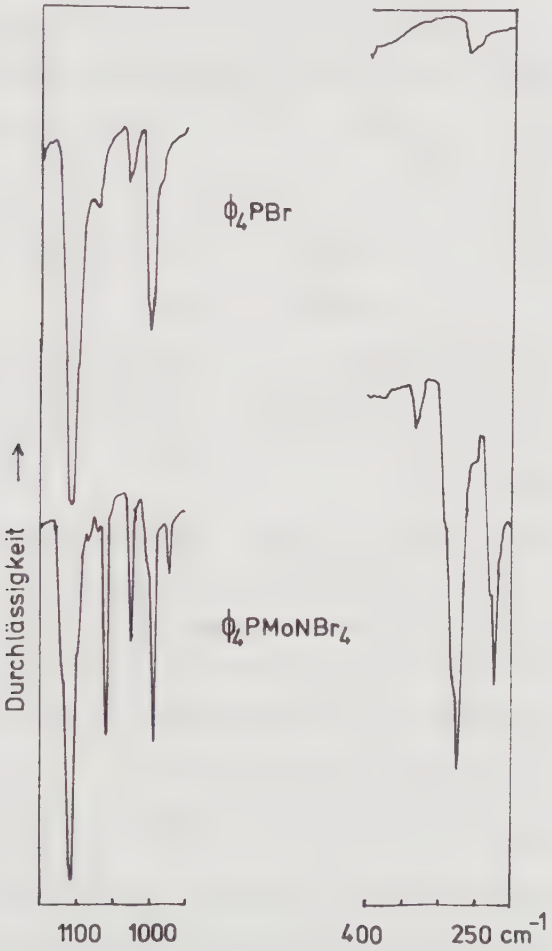
Tabelle 13 (Vergl.Abb.13)

IR-Spektrum von $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ in Nujol.
(Ohne Schwingungen des $(C_6H_5)_4P$ -Kations.)

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1060	m	ν Mo≡N
1065	Sch	ν Mo≡N
331	s	
329	Sch	δ MoN
325	Sch	
291	Sch	ν MoBr
280	Sch	ν MoBr
274	st	ν MoBr
230	Sch	ν MoBr
223	m	ν MoBr

[a] Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1 , S. 7 .

Abbildung 13 : IR-Spektren von $(C_6H_5)_4PBr$ und $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ im Bereich 200-400 cm^{-1} und 950-1150 cm^{-1}.
(= C_6H_5-)



Zu erwarten wäre zunächst für das $[MoNBr_4]^-$ Ion eine tetragonale Pyramide (C_{4v}),wie sie bei Ionen des Typs $[MNCl_4]^-$ bisher immer gefunden wurde (M = Mo (29),Os (30),Ru (31),Re (32)). Allerdings sollte man in einem solchen Fall nicht zwei so deutlich unterscheidbare Bandengruppen finden.Man kann daher annehmen,daß die C_{4v}-Symmetrie aus vermutlich sterischen Gründen mehr oder weniger stark zu einer C_{3v}- oder C_{2v}-Symmetrie hin verzerrt ist,da sich vier Bromatome äquatorial angeordnet stärker sterisch behindern als vier Chloratome.

Das Auftreten von fünf Banden im ν-MoBr-Bereich statt der im Höchstfall zu erwartenden vier Banden kann durch Symmetriestörungen im Gitter begründet sein.

Warum sich mit $[(C_6H_5)_4P]Br$ keine Komplexierung zu $[(C_6H_5)_4P]_2[MoNBr_5]$ erreichen lässt,kann man so verstehen,daß fünf Bromatome,neben einem dreifach gebundenen Nitridliganden mit hoher Raumbeanspruchung,um ein Molybdänatom keinen ausreichenden Platz mehr finden.

Zu erwähnen ist noch die Lage der MoN-Valenzschwingungsbande bei 1060 cm^{-1},welche um 35 cm^{-1} höher liegt als im $MoNBr_3$.Dies kann erklärt werden durch das Aufbrechen der MoNMo-Brücken im

$MoNBr_3$ und der damit verbundenen Bildung eines terminalen Nitrid-Liganden.

$MoNBr_3$ reagiert auch mit $[(CH_3)_4N]Br$, doch lässt sich in diesem Fall keine definierte Komplexbildung beobachten. Möglicherweise ist das $[(CH_3)_4N]^+$ - Kation zu klein, um das vergleichsweise große $[MoNBr_4]^-$-Anion im Gitter zu stabilisieren.

6. Die Reaktion von $MoNBr_3$ mit $P(C_6H_5)_3$.

$MoNCl_3$ und $WNCl_3$ bilden mit $P(C_6H_5)_3$ Komplexe der Zusammensetzung $MoNCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ und $WNCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ (24).

Beim Rühren von $MoNBr_3$ mit einer die äquimolare Menge $P(C_6H_5)_3$ enthaltenden Methylenchloridlösung bei Raumtemperatur beobachtet man eine langsame Braunfärbung des Ansatzes;bei Abbruch der Reaktion nach etwa drei Stunden lässt sich (nach Filtration und Trocknung) ein braunes Pulver der ungefähren Zusammensetzung $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ isolieren.Bei längerem Rühren beobachtet man die Bildung eines grünen,schwerlöslichen Niederschlages der ungefähren Zusammensetzung $MoNBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$.Bedingt durch diese Folgereaktion lässt sich das braune $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ nicht in analysenreiner Form gewinnen,die Zersetzung erfolgt stets bei Kontakt mit Lösungsmitteln oder in Lösung.
Wie sich das Produkt im einzelnen zersetzt,wurde nicht geklärt.Als Primärschritt kann eine Bromabspaltung vermutet werden :

$$MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3 \rightarrow MoNBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3 + 1/_2\ Br_2$$

Da jedoch kein freies Brom beobachtet wird,müssen

noch weitere Folgereaktionen auftreten,vermutlich die Bromierung von Triphenylphosphin,welches im freien Zustand "leicht mit Brom reagiert"(33).
Die gute Löslichkeit des $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ in CH_2Cl_2 weist auf das Vorliegen einer niedermolekularen Verbindung hin.
Im IR-Spektrum (Tab. 14,Abb. 14) des frisch dargestellten,braunen Addukts beobachtet man bei 1114 cm^{-1} eine starke,von der $Mo{\equiv}N$-Dreifachbindung herrührende Bande.

Tabelle 14 (vergl.Abb. 14)

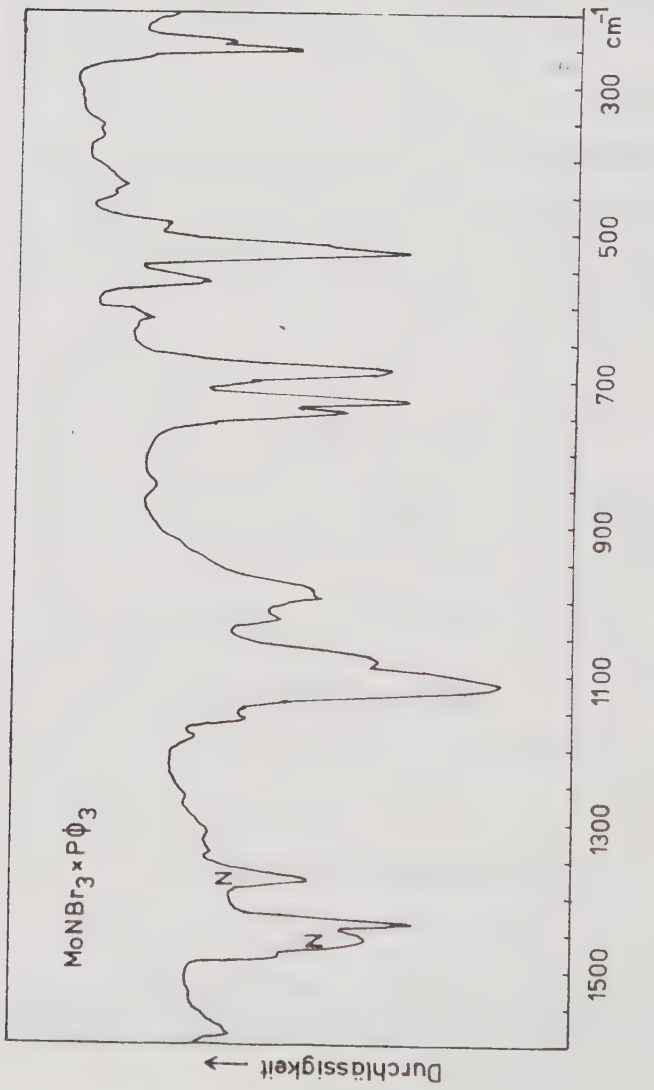
IR -Spektrum von $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ in Nujol.
(Ohne Banden des Phosphinliganden.)

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1114	sst	ν Mo≡N
250	m	ν MoBr
239	s	ν MoBr

a) Intensitätsabkürzungen s.Tab.1,S. 7 .

Die entsprechenden Banden von $MoNCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ und $WNCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ findet man bei ähnlichen Frequenzen: bei 1109 bzw.1135 cm^{-1}.

Abbildung 14 : IR-Spektrum von $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$



Die relativ zum $MoNBr_3$ (1025 cm^{-1}) stark kurzwellig verschobene Bande weist auf eine starke MoN-Bindungsverstärkung hin, hervorgerufen durch die Spaltung der Nitridbrücken im $MoNBr_3$ und dem nunmehrigen Vorliegen von terminalen Nitridgruppen. Der bindungsverstärkende Effekt kommt hier stärker zum Tragen als im $[MoNBr_4]^-$, da der Gesamtkomplex keine negative Ladung trägt, die sich lockernd auf die Bindung auswirken könnte.

Für die MoBr-Valenzschwingungen findet man zwei Banden bei 251 und 239 cm^{-1}, man erkennt daran, daß alle drei Bromatome über einen ähnlichen Bindungsgrad zum Molybdän verfügen. Im Bereich von 230 bis 150 cm^{-1} wird keine weitere IR-Absorption gefunden.

Von den Komplexen $ReNCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ und $ReNCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$ sind die röntgenographisch ermittelten Strukturen bekannt (34,35). In keinem der beiden Fälle befindet sich ein Phosphinligand trans-ständig zum Nitridliganden. Auch im $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ wird der Phosphinligend wohl cis zum Nitridliganden angeordnet sein, allerdings sollten sich die Bromliganden und der Phosphinligand noch den Erfahrungen im $[MoNBr_4]^-$ und im $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ sterisch stark behindern. Dies könnte

der Grund für die leichte Zersetzlichkeit des Präparats sein,da die sterische Ueberlastung des Komplexes durch die Abspaltung eines Bromatoms beseitigt wird.
Zu erwähnen ist noch die vergleichsweise langwellige Lage der Molybdän-Brom-Valenzschwingungen (251/239 cm^{-1}),dies ist wohl zurückzuführen auf die trans-Effekte der beiden teilweise π-gebundenen Liganden,die eine Lockerung der übrigen Metall-Ligandbindungen bewirken.

6a. Das Zersetzungsprodukt von $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$.

Die entstandene Verbindung ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht von allzugroßem Interesse und wurde daher nicht sehr eingehend untersucht.
Das Präparat besitzt etwa die Zusammensetzung $MoNBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$,ist grün (vermutlich fünfwertiges Molybdän),kaum hygroskopisch und in CH_2Cl_2 schwerlöslich,es handelt sich also offenbar um ein Polymer oder eine Clusterverbindung.
Das IR-Spektrum ist sehr bandenreich und ausser der MoBr-Valenzschwingung bei 240 cm^{-1} nicht zuverlässig zuordenbar,einige sehr starke Banden zwischen 950 und 1150 cm^{-1} könnten jedoch zumindest zum Teil noch auf MoN-Dreifachbindungen zurück-

-zuführen sein.

Ob diese Verbindung eine strukturelle Verwandschaft zum $MoNBr_2$, dem thermischen Zersetzungsprodukt des $MoNBr_3$ (siehe Abschnitt III) aufweist, ist ungewiß.

7.Die Reaktion von $MoNBr_3$ mit $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$.

Diese Umsetzung wurde durchgeführt,um zu testen, wie sich $MoNBr_3$ gegenüber einem zweizähnigen Liganden verhält,insbesondere,ob die Bildung eines sechsfach koordinierten Komplexes auf diese Weise möglich ist.

Rührt man $MoNBr_3$ mit einer Lösung von überschüssigem $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ in CH_2Cl_2,so beobachtet man wie bei der Umsetzung von $MoNBr_3$ mit $P(C_6H_5)_3$ eine Braunfärbung des Ansatzes,wobei ein Teil des $MoNBr_3$ in Lösung geht.Ueberraschenderweise erfolgt hier jedoch auch bei tagelangem Rühren keine Zersetzung.Nach etwa 24-stündigem Rühren erhält man nach Filtration und Trocknung ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung $MoNBr_3[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_{0,9}$.Geht man davon aus,daß das Phosphin nur als einzähniger Ligand wirkt,so lässt sich dieser Befund leicht durch die teilweise Bildung von $Br_3NMo\text{-}P(C_6H_5)_2CH_2CH_2(C_6H_5)_2P\text{-}MoNBr_3$ erklären.

Im IR-Spektrum findet man die MoN-Valenzschwingungsbande bei 1109 cm^{-1} und die MoBr-Valenzschwingungsbanden bei 250 und 240 cm^{-1} und somit praktisch identisch wie im Triphenylphosphinkomplex (1114,250,239 cm^{-1}).

Während die Frequenz der MoN-Valenzschwingung sich beim Uebergang vom fünffach koordinierten zum sechsfach koordinierten Phosphinkomplex nur wenig ändern sollte, so müssten doch die MoBr-Valenzschwingungsbanden deutlich langwellig verschoben werden, wie der Vergleich der Spektren von $ReNCl_2(PR_3)_2$ und $ReNCl_2(PR_3)_3$ zeigt (R = organischer Rest : C_6H_5- , C_2H_5- , n-C_3H_7-)(36). Gefunden wird die Lage der MoBr-Valenzschwingungsbanden praktisch identisch zu denen des Triphenylphosphinkomplexes, damit kann als sicher angesehen werden, daß sich $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ gegenüber $MoNBr_3$ nur als einzähniger Ligand verhält. Interessant ist die Tatsache, daß der Komplex $MoNBr_3 \cdot (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ im Gegensatz zu $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ thermisch beständig ist. Dies kann auf die geringere Raumbeanspruchung des $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ -Liganden am Molybdänatom zurückgeführt werden, denn statt drei sperriger Phenylgruppen verfügt dieser am Phosphor nur über zwei Phenylgruppen und eine Alkylgruppe, die, ausserhalb der Reichweite der Bromatome, noch einen $-P(C_6H_5)_2$ -Rest trägt. Ein vergleichbares Verhalten zeigten auch $MoNBr_3 \cdot POCl_3$ (thermisch beständig) und $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ (spaltet Brom ab).

8. Vergleichende Uebersicht über die Derivate des $MoNBr_3$.

Es wurden folgende Derivate des $MoNBr_3$ dargestellt:

$MoNBr_3 \cdot POCl_3$

$MoNBr_3 \cdot POBr_3$

$MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$

$MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_2CH_2CH_2P(C_6H_5)_2$

$[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$

Als thermisch beständige, definierte Verbindung wurde nur $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ erhalten; bei der Umsetzung von $MoNBr_3$ mit $POCl_3$ erhält man keinen vollständigen Stoffumsatz und $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ und $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ unterliegen der Zersetzung. Sterische Probleme spielen in der Chemie des $MoNBr_3$ im Gegensatz zu der des $MoNCl_3$ offenbar eine sehr wesentliche Rolle. Insbesondere wird in den $MoNBr_3$-Komplexen die Koordinationszahl von sechs am Molybdänatom ungleich schwerer erreicht als in denen des $MoNCl_3$, nämlich nur durch räumlich anspruchslose Liganden wie $POCl_3$ oder durch Bromobrücken, wie sie vermutlich im $MoNBr_3$ selbst vorliegen. Schon $POBr_3$ ist etwas zu sperrig. Mit voluminösen Phosphinliganden bildet auch $MoNCl_3$ keine am Molybdänatom sechsfach koordinierten Komplexe mehr, bei $MoNBr_3$ sind bereits

die fünffach koordinierten Komplexe zum Teil unbeständig, wie das Beispiel $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ zeigt. Insgesamt gesehen ist die Komplexchemie des $MoNBr_3$ weitaus komplizierter als die des $MoNCl_3$.

III. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von $MoNBr_2$.

1. Darstellung und Eigenschaften von $MoNBr_2$.

Wird $MoNBr_3$ im Vakuum auf etwa 250°C erhitzt, so zersetzt es sich langsam unter Bromabspaltung zu $MoNBr_2$, einem schwarzgrünen Pulver, das schwerlöslich ist in unpolaren Lösungsmitteln und sich oberhalb von 420°C zersetzt. Die Verbindung ist selbst unter den Bedingungen des Massenspektrometers nicht verdampfbar (Elektronenstoßanregung, 70 eV, 400°C). Mit $POBr_3$, $P(C_6H_5)_3$, Pyridin, Diäthyläther oder Anilin ist $MoNBr_2$ nicht zur Reaktion zu bringen, nur mit Wasser und Ammoniak konnte $MoNBr_2$ umgesetzt werden (genaue Beschreibung in Kap. 2 und 3).
Diese hier aufgeführten Eigenschaften legen nahe, daß es sich beim $MoNBr_2$ um einen hochpolymeren Festkörper handeln muß.
Die MoN-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum (Tab.15, Abb.15) wird mit 951 cm^{-1} deutlich langwelliger gefunden als im $MoNBr_3$ (1025 cm^{-1}). Diese Bindungsschwächung hat sicher komplexe Ursachen. Die Erniedrigung der Oxidationsstufe des Molybdäns könnte zwar theoretisch zu einer

Tabelle 15 (Vergl.Abb. 15)

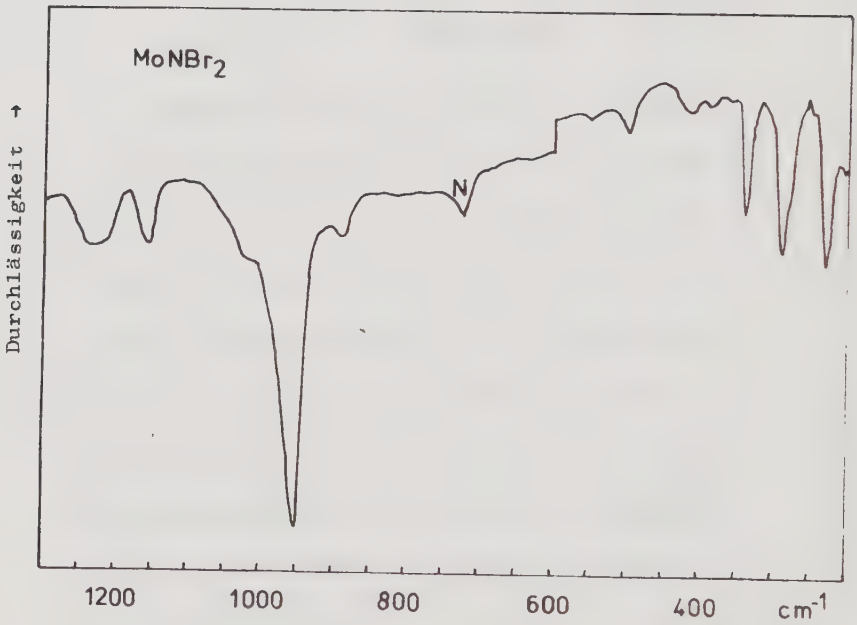
IR-Spektrum von $MoNBr_2$ in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
1235	s,br	ν MoN+δMoN
1215	s,br	ν MoN+δMoN
1160	s	ν MoN+νMoBr
1025	s	?
951	sst	ν Mo≡N
890	s	?
500	s	ν Mo-N ?
415	ss	?
390	ss	?
340	m	
290	m	} δ und γ MoN
280	Sch	
230	m	ν MoBr

a) Intensitätsabkürzungen siehe Tab. 1 , S. 7 .

Bindungslockerung führen,jedoch scheinen Aenderungen in der Struktur der Verbindung einen viel bedeutenderen Einfluß auf die MoN-Frequenz zu haben.Man findet hierzu in der Literatur wenig brauchbares Vergleichsmaterial,lediglich die

Abbildung 15 : IR-Spektrum von $MoNBr_2$



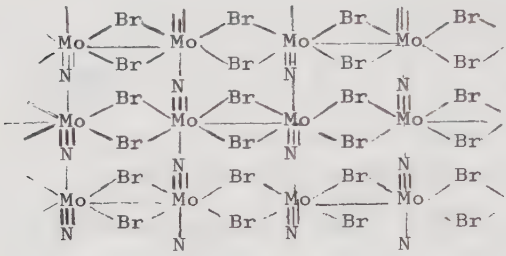
Verhältnisse bei $ReNCl_3$ (37) und $ReNCl_4$ (38) bieten sich hierfür an. Die Struktur des $ReNCl_3$ ist noch unbekannt, vermutlich liegen jedoch ähnliche Bindungsverhältnisse vor wie beim $MoNCl_3$ (und beim $MoNBr_3$), d.h. man kann annehmen, daß die trans-Position zum Nitridliganden nur mit einem locker gebundenen Chloratom einer Chlorobrücke besetzt ist. Im $ReNCl_4$ liegt eine Kolumnarstruktur mit -Re≡N-Re≡N-Re- Ketten vor. Die ReN-Valenzschwingungsbande des $ReNCl_3$ liegt bei 1085 cm^{-1}, die des $ReNCl_4$ bei 1019/1001/955 cm^{-1}.

Man sieht, daß die Re≡N Schwingungsfrequenz weniger von der Oxidationsstufe des Rheniums, umso mehr jedoch von der Molekülstruktur beeinflusst wird, insbesondere scheint das Vorliegen der Kolumnarstruktur die relativ langwellige ReN-Valenzschwingungsfrequenz beim $ReNCl_4$ zu bewirken.

Uebertragen auf die Verhältnisse bei $MoNBr_3$ und $MoNBr_2$ würde das bedeuten, daß $MoNBr_2$ eine ähnliche Struktur haben könnte wie $ReNCl_4$.

Ein solches Modell lässt sich konstruieren, wenn man weiterhin von der langwelligen MoBr-Valenzschwingungsbande bei 230 cm^{-1} auf das alleinige Vorliegen von MoBrMo -Bromobrücken bzw. auf das Nichtvorhandensein von terminalen Bromatomen schließt, die etwa bei 290 cm^{-1} absorbieren sollten.

Für $MoNBr_2$ wird folgende Struktur vorgeschlagen :



Die Molybdänatome sind über Bromobrücken mit einander verbunden, diese $MoBr_2$ -Ketten sind untereinander über Nitridbrücken verknüpft, wobei sich Kolumnen bilden wie beim $ReNCl_4$.
Zwischen je zwei Molybdänatomen kann man noch Metall-Metall-Bindungen vermuten.
Die vorgeschlagene Struktur entspricht der des isoelektronischen $NbOBr_2$ (auch bei $NbOCl_2$ und $NbOI_2$) (39,40,41), welche Metall-Metall-Bindungen aufweist und diamagnetisch ist.
Das magnetische Verhalten des $MoNBr_2$ lässt keinen eindeutigen Rückschluß auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse zu : Die Substanz besitzt eine paramagnetische Gesammtsuszeptibilität von $\chi = 175 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, entsprechend einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 0{,}65\ \mu_{Bor}$ (300°K).

Zumindest kann jedoch das Vorliegen von ausschließlich isoliert vorliegenden Mo^{5+}-Ionen ausgeschlossen werden, die Annahme von Metall-Metall-Wechselwirkungen erscheint gerechtfertigt. Möglicherweise liegt jedoch keine ganz einheitliche Struktur vor, d.h. ein Teil der Molybdänatome ist nicht über eine Metall-Metall-Bindung mit einem benachbarten Mo-Atom verbunden.

2. Die Reaktion von $MoNBr_2$ mit Wasser.

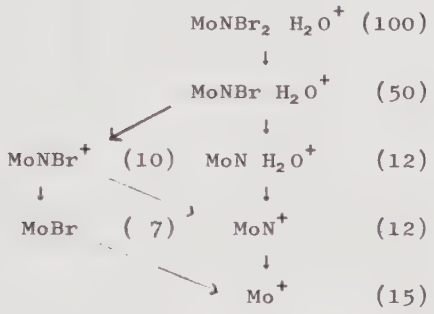
$MoNBr_2$ reagiert mit überschüssigem Wasser unter Bildung von Molybdänblau :

$$MoNBr_2 \xrightarrow{H_2O} MoO_x aq \qquad 3 \geq x > 0$$

Bei schonender Umsetzung lässt sich ein Zwischenprodukt massenspektrometrisch identifizieren : $MoNBr_2 \cdot H_2O$. Dieses Addukt lässt sich jedoch nicht im Reinzustand gewinnen, weil als Konkurrenzreaktion gleichzeitig immer auch die Zersetzung zu Molybdänblau stattfindet: Lässt man feingepulvertes $MoNBr_2$ über Nacht an der Luft liegen, so überzieht es sich langsam mit einer Schicht von $MoNBr_2 \cdot H_2O$, die das darunterliegende $MoNBr_2$ vor weiterem Angriff schützt. Bei längerem Belassen an der Luft beobachtet man Bildung von Molybdänblau.
Schneller lässt sich das Addukt erhalten, indem man eine schnell gerührte Aufschlämmung von $MoNBr_2$ in CH_2Cl_2 oder Benzol mit einigen Tropfen Wasser versetzt und einige Stunden rühren lässt. Man erhält dann $MoNBr_2 \cdot H_2O$ verunreinigt mit $MoNBr_2$ und Molybdänblau.
Massenspektroskopische Untersuchung :
Fein gepulvertes $MoNBr_2$ wird über Nacht an der Luft belassen und am nächsten Morgen massen-

spektrometrisch untersucht (70 eV, Elektronenstoß-anregung). Man findet einen intensiven Molekülionenpeak für $MoNBr_2 \cdot H_2O$, im einzelnen erkennt man folgendes Abbauschema :

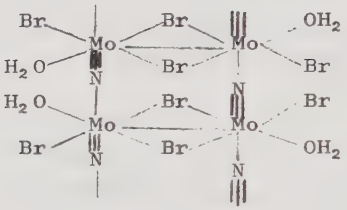
(In Klammern relative Intensitäten in %)



Strukturdiskussion :

Daß im Gegensatz zum $MoNBr_2$ das H_2O-Addukt ein Massenspektrum liefert, dokumentiert die Verringerung des polymeren Vernetzungsgrades durch die Anlagerung der H_2O-Moleküle. Die Bildung eines niedermolekularen Moleküls ist hingegen unwahrscheinlich, da das Mo-Zentralatom durch vier Liganden koordinativ nicht abgesättigt werden kann, darüberhinaus auch keine Löslichkeit des Addukts in H_2O, CH_2Cl_2 oder Benzol beobachtet wurde. Vermutlich werden die Bromobrücken teilweise gelöst, so daß ein eindimensional verknüpftes Polymer

entstehen könnte :



Ein solches System sollte im Massenspektrometer durchaus verdampfbar sein.(Wie z.B. $ReNCl_4$ (38).)

3. Die Reaktion von $MoNBr_2$ mit Ammoniak.

Leitet man durch eine Aufschlämmung von $MoNBr_2$ in Benzol mehrere Tage lang bei Raumtemperatur NH_3 ein, so bildet sich langsam ein Addukt $MoNBr_2 \cdot NH_3$, ein grüner, in Benzol schwerlöslicher Festkörper, der keinen Schmelzpunkt zeigt, sich aber bei Temperaturen oberhalb von 100°C langsam zersetzt. Geringe Mengen des Suspensionsmittels (Benzol) werden hierbei irreversibel in die neue Verbindung eingelagert.

Auch bei diesem Addukt muß es sich um ein Polymer handeln, für das wohl eine ähnliche Struktur wie für das H_2O-Addukt angenommen werden kann. Eine solche Verbindung sollte keinen Paramagnetismus aufweisen. Tatsächlich wird nur noch ein geringes paramagnetisches Moment gefunden (Paramagnetische Gesammtsuszeptibilität $\chi = 85 \cdot 10^{-6}$ emu/mol , $\mu_{eff} = 0{,}46\ \mu_{Bor}$, 300°K).

Da die Reaktion von $MoNBr_2$ mit NH_3 über das Addukt hinaus nicht wie bei Wasser zur Zersetzung führt, gelingt es hier, das nahezu analysenreine Addukt zu isolieren. (Wegen der Heterogenität der Reaktion wird ein 100%-er Stoffumsatz wohl nicht ganz erreicht.)

Im IR-Spektrum (Tabelle 16, Abb. 16) findet man eine praktisch unveränderte MoN-Valenzschwingungs-

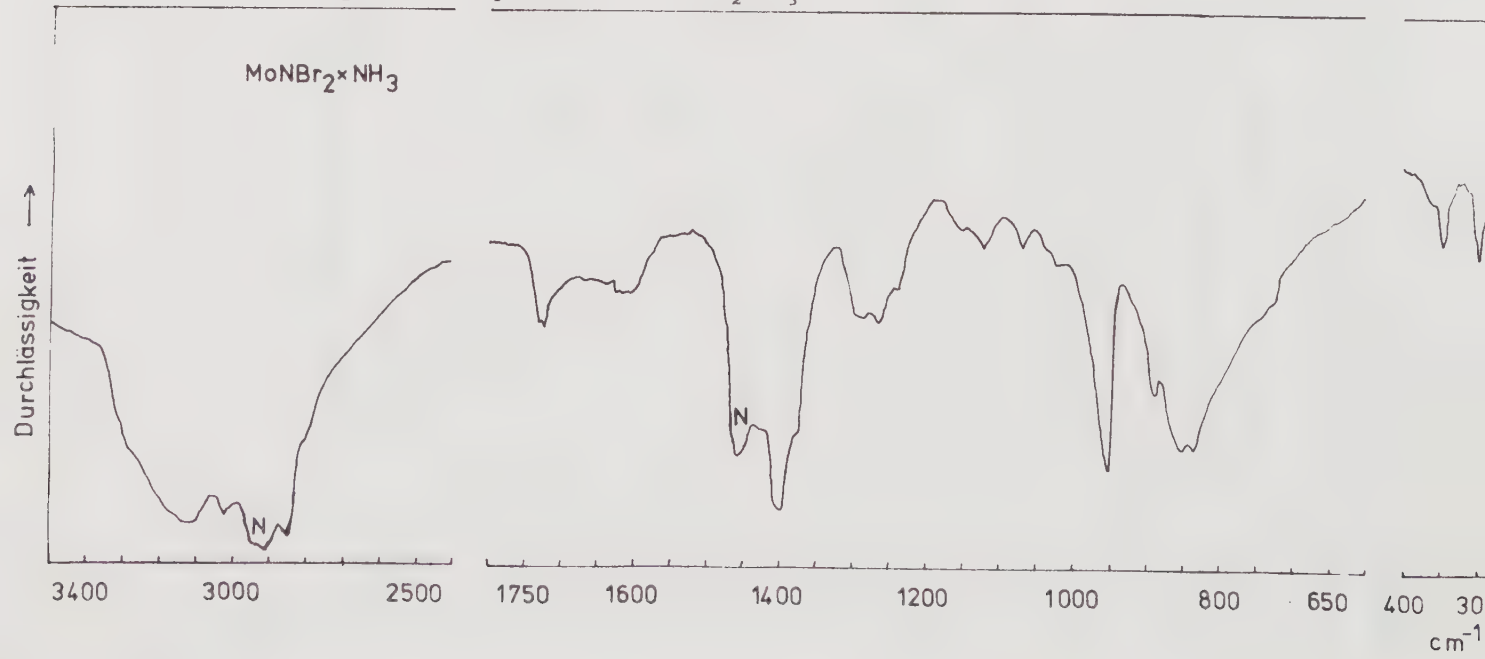
Tabelle 16 (Vergl. Abb. 16)

IR -Spektrum von $MoNBr_2 \cdot NH_3$ in Nujol.

cm^{-1}	Intensität[a]	Zuordnung
3250	Sch	
3180	Sch	ν NH
3140	sst	
1615	s,br	δ NH_3
1405	st	δ NH_3
1280	s	
1270	s	
1240	s	
1155	s	Kombinationen
1120	s	
1070	s	
1020	s	
951	st	ν Mo≡N
887	m	
856	st	δ MoNH
832	st	
503	s	ν Mo-N
344	s	
292	s	δ MoN, ν MoBr (terminal)
282	Sch	
230	m	ν MoBr (Brücke)

a) Intensitätsabkürzungen s.Tab. 1

Abbildung 16 : IR-Spektrum von $MoNBr_2 \cdot NH_3$



-bande bei 951 cm^{-1} ($MoNBr_2$: 951 cm^{-1}),was unveränderte Bindungsverhältnisse in der Mo≡N-Mo - Kette anzeigt.

Im Bereich unter 400 cm^{-1} sollte allerdings eine Absorption für ein terminales Bromatom gefunden werden,was nicht der Fall ist.Möglicherweise wird sie von den im gleichen Bereich liegenden MoN-Deformationsschwingungsbanden überdeckt (um 290 cm^{-1}).Um 850 cm^{-1} tritt eine dreifach aufgespaltene starke Bande auf,die der MoNH - Deformationsschwingung zugeordnet werden kann.Die dreifache Aufspaltung resultiert aus einer unsymmetrischen Umgebung des Amminliganden im Polymer.Eine entsprechende Bande wird in allen Amminkomplexen gefunden,je nach Stärke der Metall-Stickstoffbindung wird sie zwischen 580 und 950 cm^{-1} gefunden (42).Die Lage im $MoNBr_2 \cdot NH_3$ bei 850 cm^{-1} ist somit vergleichsweise hoch und deutet auf eine starke Metall-Stickstoffbindung hin.Entsprechend hierzu findet man die NH-Valenzschwingungen bei 3250/3180/3140 cm^{-1}bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen als im ungebundenen NH_3 (NH_3-Gas 3337/3336 cm^{-1} (43)) und die symmetrische NH_3-Deformationsschwingung sehr stark erhöht : von 968/932 cm^{-1} (NH_3-Gas (43)) nach 1405 cm^{-1}.

Im Massenspektrometer lässt sich $MoNBr_2 \cdot NH_3$ nicht unzersetzt verdampfen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasathmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt.Zur Beseitigung von Restsauerstoff wurden ein BTS-Katalysator und zur Entfernung von Wasserdampfspuren Silicagel (Blaugel),Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxid-Rohre verwendet.Alle Glasgeräte wurden im Stickstoffstrom oder im Hochvakuum ausgeheizt.Es stand eine Hochvakuumanlage mit Oel- und Quecksilberdiffusionspumpen für Arbeiten im Vakuum zur Verfügung.

Spektroskopische Methoden

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrometer der Firma Perkin-Elmer vom Typ 577 (200-4000 cm^{-1}) bzw. vom Typ 180 (130-200 cm^{-1}) registriert.Alle Substanzen wurden mit Nujol verrieben und zwischen CsI-Platten als Träger gebracht.

Die Raman-Spektren wurden im Fachbereich Chemie von Herrn Dr.Robert Schmitt auf einem Laser-Raman-Spektrographen der Firma Cary vom Typ 83 aufgenommen.Die Substanzen wurden in einer dünn-

wandigen Glaskapillare unter Stickstoff eingeschmolzen (Laseranregung: 5145 Å).
Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie mit Geräten der Firma Varian vom Typ CH 7 und CH 711.

Zersetzungspunktsbestimmungen
Zersetzungspunkte wurden in einer Apparatur nach Tottoli ermittelt.Die Proben waren in dünnen Glaskapillaren eingeschmolzen.

Magnetische Messungen
Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden von Herrn Dr.Pebler mit einem Foner-vibrating-sample-magnetometer der Firma Princeton Applied Research (PAR) durchgeführt.

Analysen
CHN-Verbrennungsanalysen sowie Phosphorbestimmungen und in einem Fall ($MoNBr_3 \cdot POCl_3$) auch Halogenidbestimmungen wurden in der Abteilung für Routineanalytik des Fachbereichs Chemie durchgeführt.
Bei $MoNBr_3$ wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Ansonsten wurden die einzelnen Analysen wie folgt durchgeführt :

Al,Ga,Mo : gravimetrisch als Oxinate.

Ti : gravimetrisch als TiO_2.

Nb,Ta : gravimetrisch als Nb_2O_5, Ta_2O_5.

Br,I : gravimetrisch als AgBr,AgI.

B : als Borsäure nach Zusatz von Mannit mit NaOH titriert.

Explosive Proben wurden zunächst über Nacht im geschlossenen Gefäß mit Wasserdampf hydrolysiert, indem ein Kolben mit der eingewogenen Substanz über ein Uebersetzungsstück mit einem zweiten,mit NaOH-Lösung gefüllten Kolben,verbunden wurde.

Reinigung der Lösungsmittel

CCl_4 und CH_2Cl_2 wurden nach Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließendem Waschen mit H_2O,K_2CO_3-Lösung,H_2O,verd.H_2SO_4,H_2O achtzehn Stunden über Phosphorpentoxid gekocht, und jeweils vor Gebrauch frisch destilliert. Benzol wurde durch Rühren mit konzentrierter Schwefelsäure thiophenfrei gemacht,nach Waschen mit H_2O und Vortrocknen mit $CaCl_2$ zehn Stunden über Natrium gekocht und jeweils zum Gebrauch frisch destilliert.

Andere verwendete Lösungsmittel wurden durch

einfaches destillieren über Phosphorpentoxid gereinigt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

IN_3 : Aus Jod und AgN_3 nach (44).

BI_3 : Aus $NaBH_4$ und Jod nach (45).

AlI_3, GaI_3 : Aus den Elementen nach (46), durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt.

$TiBr_4$: Aus $TiCl_4$ und HBr nach (47).

TiI_4 : Aus den Elementen nach (48).

$MoBr_4$: Aus $Mo(CO)_6$ und Brom nach (49).

$MoBr_3$: Durch Thermolyse von $MoBr_4$ bei 120°C im Vakuum nach (50).

MoI_3 : Aus $Mo(CO)_6$ und Jod nach (51).

RuI_3 : Aus RuO_4-Lösung und KI nach (52).

TaI_5 : Aus den Elementen nach (53).

$NbBr_5$: Aus den Elementen nach (54).

$POBr_3$: Käufliches $POBr_3$ wurde durch Destillation gereinigt.

Die Darstellung der einzelnen Verbindungen.

1. Reaktion von BI_3 mit IN_3

4,22 g BI_3 werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei -20°C mit einer Lösung von 1,82 g IN_3 in 90 ml Methylenchlorid versetzt.Es erfolgt Jodausscheidung;man lässt auftauen und rührt 2h bei Raumtemperatur.Den ausgefallenen Niederschlag (1,78 g),der etwa der Zusammensetzung BI_2N_3 entspricht,filtriert man unter trockenem Stickstoff,wäscht mit einer kleinen Menge Methylenchlorid und trocknet im Hochvakuum.
Analysen: B:3,93 (ber.3.52);I: 77,00 (82,78)%.

2. Thermische Zersetzung von BI_2N_3

Man kocht 0,5 g BI_2N_3 etwa 2 h in Tetrachlorkohlenstoff und erhält nach Filtration und Trocknung 0,35 g "IBNI" (%I≈82%),wird dieses am Vakuum langsam erhitzt bis zuletzt etwa 400°C, so erhält man BN,welches anhand seiner Bandenmaxima im IR-Spektrum bei 1380 cm^{-1}(breit) und 800 cm^{-1} identifiziert wurde,die in Uebereinstimmung stehen mit den Literaturdaten(55).

3. Darstellung von AlI_2N_3.

2,78 g AlI_3 werden in 30 ml Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 1,15 g IN_3 in 40 ml Benzol versetzt,wobei Jodausscheidung stattfindet.Man rührt 2h,filtriert von Spuren Niederschlags,evakuiert im Vakuum,um vom Lösungsmittel und der Hauptmenge des entstandenen Jod zu befreien,digeriert den Rückstand mehrfach mit kleinen Mengen Benzol,wobei jeweils hinterher das Benzol an der Pumpe abgezogen wird, nimmt zum Schluß mit 25 ml Benzol auf,um Reste von AlI_3 zu lösen,filtriert und erhält nach dem Trocknen im Vakuum 1,32 g AlI_2N_3,entsprechend 60% d.Th.
Analysen : Al: 8,10(ber.8,36);I:78,80(78,63)%.

4. Darstellung von GaI_2N_3.

Man suspendiert 4,00 g GaI_3 in 40 ml Benzol,versetzt langsam mit einer Lösung von 1,50 g IN_3 in 100 ml Benzol,engt im Vakuum auf 10 ml ein,belässt über Nacht im Kühlschrank,filtriert und trocknet im Vakuum.Das erhaltene Produkt wird noch einmal mit etwa 150 ml Benzol ausgewaschen, um GaI_3-Reste zu entfernen,dann wird erneut

filtriert und getrocknet.Man erhält 2,0 g GaI_2N_3 entsprechend 62% d.Th.
Analysen : Ga: 18,94(ber.19,07);I:69,90(69,43)%.

5. Darstellung von $AlBr_2N_3$.
1,20 g AlI_2N_3 werden in einen 50 ml-Kolben eingebracht,der mit einer evakuierbaren Brücke mit einem 4 ml Brom enthaltenden zweiten Kolben verbunden ist.Das unter eigenem Dampfdruck stehende Brom reagiert langsam über die Gasphase mit dem festen AlI_2N_3 ,wobei sich innerhalb 5 h die Hauptmenge umsetzt.Anschließend kondensiert man den Rest des Broms auf den Reaktionsansatz und rührt noch 12 h ,um vollständigen Stoffumsatz zu erreichen.Ueberschüssiges Brom sowie entstandenes Jod werden im Hochvakuum entfernt.
Analysen: Al:11,36(ber.11,79);Br:68,85(69,85)%.

6. Darstellung von $GaBr_2N_3$.

Zur Darstellung von $GaBr_2N_3$ verfährt man in völliger Analogie zu der unter 5. für $AlBr_2N_3$ beschriebenen Weise.Das Primärprodukt lässt sich wie folgt reinigen: 0,9 g $GaBr_2N_3$-Rohprodukt werden mit 250 ml Benzol versetzt und durch Erwärmen auf 60°C größtenteils gelöst.Man

filtriert vom Ungelösten,engt im Vakuum auf 120 ml ein und lässt über Nacht erkalten.Der ausgefallene Niederschlag,der praktisch alles Jodid enthält, wird verworfen,das Filtrat auf schließlich 10 ml eingeengt und über Nacht im Kühlschrank belassen. Man erhält 0,5 g reines $GaBr_2N_3$ entsprechend 56% d.Th. nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum.
Analysen :Ga:26,00(ber.25,67);Br:59,06(58,85)%.

7. Darstellung einer AlI_2N_3/AlI_3 - Lösung in Benzol.

1,00 g AlI_2N_3 und 0,80 g AlI_3 werden vermischt und durch zweistündiges Rühren in 50 ml Benzol in Lösung gebracht,diese wird anschließend auf 10 ml eingeengt,und das über Nacht auskristallisierte AlI_3 durch Filtration abgetrennt (etwa 0,7 g).

8. Darstellung von $TiBr_2(N_3)_2$.

1,25 g $TiBr_4$ werden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0,29 g IN_3 in 70 ml Tetrachlorkohlensoff versetzt.Nach dreistündigem Rühren wird der

hellrote Niederschlag durch Filtration gewonnen und am Vakuum getrocknet.Man erhält 0,35 g $TiBr_2(N_3)_2$ entsprechend 70% d.Th.
Analysen : Ti: 16,55(ber.16,42);Br:55,01(54,78)%.

9. Darstellung von TiI_3N_3

0,48 g TiI_4,gelöst in 30 ml Benzol,werden mit 0,15 g IN_3 in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur tropfenweise versetzt.Nach dreistündigem Rühren wird filtriert,mit wenig Benzol nachgewaschen und am Vakuum getrocknet.Man erhält 0,29 g TiI_3N_3 entsprechend 72% d.Th.
Analysen: Ti: 9,91(ber.10,18);I: 80,00(80,90)%.

10. Darstellung von MoI_2N_3.

Zu einer Suspension von 0,34 g MoI_3 in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 0,12 g IN_3 in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt,danach filtriert und am Vakuum getrocknet.Man erhält 0,25 g MoI_2N_3 entsprechend 90% d.Th.
Analysen: I: 65,14 (ber.64,79) %.

11. Umsetzungen von RuI_3, $NbBr_5$ und TaI_5 mit IN_3.

RuI_3 bzw. $NbBr_5$ bzw. TaI_5 werden in wenig Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und mit einer äquimolaren Menge IN_3 in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und über Nacht gerührt. Nach Filtration und Trocknung ergeben IR-spektroskopische Untersuchungen und Analysen (bei $NbBr_5$ und TaI_5), daß keine Reaktion stattgefunden hat.
Bei $NbBr_5$ wird der Versuch in Acetonitril wiederholt, Aufarbeitung und Ergebnis wie oben.

12. Darstellung von $MoNBr_3$ ($MoBr_3N_3$).

Man suspendiert 3,07 g $MoBr_4$ in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und tropft unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,05 g IN_3, gelöst in 60 ml CCl_4 zu. Dies entspricht einem geringen molaren Ueberschuß an $MoBr_4$. Nach 12-stündigem Rühren ist die Umsetzung beendet, man filtriert das Rohprodukt und trocknet im Vakuum. Anschließend extrahiert man 4 Tage mit flüssigem Brom im Soxhlet, um überschüssiges $MoBr_4$ und Verunreinigungen durch Oxibromide zu lösen. Man isoliert schließlich 1,50 g $MoNBr_3$ entsprechend 69% d.Th.
Analysen : Mo: 28.07 (ber. 27,43); N: 3,50 (4,00);
Br : 67,80 (68,56)%.

Wird auf eine große Reinheit des Präparats keinen Wert gelegt,so setzt man eine äquimolare Menge IN_3 ein und verzichtet nach Filtration und Vakuumtrocknung auf weitere Reinigung.
Bei größeren Ansätzen muß die Reaktionszeit verlängert werden,gegebenenfalls auf zwei bis drei Tage.
Zur Isolierung eines $MoBr_3N_3$-haltigen Gemisches muß die Reaktion nach etwa drei Stunden abgebrochen werden.

13. Darstellung von $MoNBr_3 \cdot POBr_3$.

3,81 g $POBr_3$ werden mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und zu 0,88 g $MoNBr_3$ gegeben.Man lässt über Nacht rühren,danach noch zwei Stunden bei 60°C,filtriert,wäscht mit wenig CCl_4 nach und trocknet im Vakuum.Man erhält 1,25 g $MoNBr_3 \cdot POBr_3$ entsprechend 78% d.Th.
Analysen: Mo:14,12 (ber.15,08); Br:73,60 (75,43); P: 5,40 (4,87)%.

14. Darstellung von $MoNBr_3 \cdot POCl_3$.

0,77 g $MoNBr_3$ werden in einen Kolben gegeben, dieser wird über eine Vakuumbrücke mit einem anderen verbunden,der 8,55 g $POCl_3$ enthält.

Die beiden Reaktionspartner werden eingefroren, die Brücke wird evakuiert,dann lässt man auftauen und gasförmiges $POCl_3$ mehrere Tage auf das $MoNBr_3$ einwirken.Dann wird der Reaktionskolben abgenommen und noch drei Stunden am Vakuum belassen. Man erhält 1,00 g $MoNBr_3 \cdot POCl_3$.
Analysen : Br: 50,66 (ber.47,66); Cl: 17,15 (21,66); P: 5,10 (6.16)%.

15. Darstellung von $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$.

0,3 g $MoNBr_3$ werden mit 0,35 g $[(C_6H_5)_4P]Br$ vermischt,mit 40 ml Methylenchlorid übergossen und über Nacht gerührt.Nach Filtration und Trocknung im Vakuum erhält man 0,55 g $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$ entsprechend 85% d.Th.
Analysen: Mo:13,12 (ber.12,48); Br: 41,07 (41,56); C: 37,94 (36,81);H:2,60 (2,62); N: 1,86 (1,82)%.

16. Darstellung von "$MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$".

0,57 g $MoNBr_3$ werden mit 0,43 g $P(C_6H_5)_3$ vermischt und mit 20 ml CH_2Cl_2 übergossen.Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und am Vakuum getrocknet.Man erhält 0,8 g "$MoNBr_3$ $P(C_6H_5)_3$".
Analysen: Br: 37,10 (ber.39,17);C: 37,17 (35,33); H: 2,64 (2,47);N: 2,08 (2,29)%.

17. Die thermische Zersetzung von "$MoNBr_3$ $P(C_2H_5)_3$".

Man lässt 0,5 g "$MoNBr_3$ $P(C_2H_5)_3$ über Nacht in 30 ml CH_2Cl_2 am Rückfluß kochen, dekantiert die braune Lösung ab, nimmt den Rückstand mit 100 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert und erhält nach Vakuumtrocknung 0,2 g des grünen Zersetzungsproduktes.
Analysen :C: 40,78; H: 2,79; N: 1,75; Br: 31,03 %.

18. Jodierung von $MoNBr_3$.

0,5 g $MoNBr_3$ werden mit 1,5 g AlI_3 vermischt, mit 30 ml Benzol versetzt und zwei Tage am Rückfluß gekocht; dann wird filtriert, mehrfach mit Benzol nachgewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält 0,2 g "MoNI".
Analyse: I: 41,40 %.

19. Darstellung von $MoNBr_2$.

1,50 g $MoNBr_3$ werden am Vakuum mittels eines Metallbades langsam auf 260°C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa 12 h belassen. Nach dem Abkühlen findet man 1,0 g $MoNBr_2$ entsprechend 86 % d.Th.
Analysen : Mo: 34,86 (ber. 35,57); Br: 58,57 (59,24); N: 4,39 (5,19) %.

20. Darstellung von $MoNBr_2 \cdot NH_3$.

Durch eine Suspension von 0,8 g $MoNBr_2$ in 25 ml Benzol wird mehrere Tage bei Raumtemperatur langsam NH_3 geleitet. Nach Filtration und Trocknung erhält man 0,8 g $MoNBr_2 \cdot NH_3$ entsprechend 94 % d.Th.

Analysen: Br: 55,50 (ber. 55,73); N: 8,23 (9,76); H : 2,00 (1,05); C: 4,27 (0,00) %.

Magnetische Messung an $MoNBr_2 \cdot NH_3$ und $MoNBr_2$.

a. $MoNBr_2 \cdot NH_3$:

Das magnetische Moment der Meßprobe

$$M = M_{Pr} + M_{Halt.}$$

für $MoNBr_2 \cdot NH_3$ wurde als Funktion des Magnetfeldes H im Bereich 18735 Oe $\geq$ H $\geq$ 4494 Oe gemessen, wobei M_{Pr} der Wert der reinen Probe und $M_{Halt.}$ das diamagnetische Moment des Probenhalters darstellt. Aus der Kenntnis von M(H) und $M_{Halt.}(H)$ ist das Verhalten von $M_{Pr}(H)$ gegeben, aus dessen Graphik die Gesammtsuszeptibilität zu

$$\chi_g = - 1/m_E \cdot \Delta M_{Pr}/\Delta H$$

$$= - 3{,}2\ 10^{-8}\ \text{emu/g}$$

berechnet wurde, wobei m_E (Einwaage) = 0,1075 g und $\Delta M_{Pr}/\Delta H$ (Anstieg der Funktion $M_{Pr}(H)$) = -0,345 emu bedeuten.

Mit der Molmasse M_m = 286,758 ergibt sich die molare diamagnetisch Suszeptibilität zu

$$\chi_{mol} = - 9{,}2\ 10^{-6}\ \text{emu/mol}\ ,$$

die etwa einen Faktor 10 betragsmässig kleiner ist als der aus den einzelnen diamagnetischen Atom-(Ionen-) Suszeptibilitäten berechnete Wert von

$\chi_{mol} = -96\ 10^{-6}$ emu/mol .

Die betragsmässig reduzierte diamagnetische Suszeptibilität rührt von einem paramagnetischen Anteil her,der ein effektives magnetisches Moment von etwa $\mu_{eff} = 0{,}46\ \mu_{Bor}$ liefert.

b. $MoNBr_2$:

Aus dem Anstieg der Funktion $M_{Pr}(H)$ im Bereich 18 735 Oe $\geq H \geq$ 4494 Oe ergibt sich ein Anstieg $\Delta M_{Pr}/\Delta H \approx 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ emu und mit $m_E = 0{,}097$ g die paramagnetische Gramm-Suszeptibilität

$\chi_g = 33\ 10^{-8}$ emu/g

und mit $M_m = 269{,}758$

$\chi_{mol} = 89 \cdot 10^{-6}$ emu/mol .

Da die diamagnetische Ionen-Suszeptibilität

$\chi_{dia} = -\ 86 \cdot 10^{-6}$ emu/mol

beträgt,ergibt sich eine paramagnetische Gesammtsuszeptibilität

$\chi = 175 \cdot 10^{-6}$ emu/mol ,was einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{eff} = 0{,}65\ \mu_{Bor}$ entspricht.

Zusammenfassung

Durch die Umsetzung von Jodazid mit den entsprechenden Metallhalogeniden wurde eine Reihe von Metalljodid- und -bromidaziden dargestellt :
BI_2N_3 , AlI_2N_3 , GaI_2N_3 , $AlBr_2N_3$ (aus AlI_2N_3) , $GaBr_2N_3$ (aus GaI_2N_3) , $TiBr_2(N_3)_2$, MoI_2N_3 , $MoBr_3N_3$.
Es handelt sich durchweg um schwerflüchtige, zum Teil explosive Polymere.
Durch thermische Zersetzung von $MoBr_3N_3$ wurde $MoNBr_3$ als Homologes des schon bekannten $MoNCl_3$ dargestellt und chemisch durch geeignete Derivate charakterisiert :
$MoNBr_3 \cdot POBr_3$, $MoNBr_3 \cdot POCl_3$, $MoNBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$, $[(C_6H_5)_4P][MoNBr_4]$.
Bei der Thermolyse von $MoNBr_3$ bei 250°C im Vakuum erhält man das wesentlich reaktionsträgere $MoNBr_2$, von dem als Derivat nur ein NH_3-Addukt erhalten werden konnte.

Literaturverzeichnis

1 A.Hantzsch u.M.Schümann,
Ber.Dtsch.Chem.Ges.33,522 (1900).

2 K.Dehnicke,
J.inorg.nuclear Chem.27,809 (1965).

3 K.Dehnicke u. J. Strähle,
Z.anorg.allg.Chem.339,171 (1965).

4 K.Dehnicke,
Angew.Chem.88,612 (1976).

5 P.I.Paetzold,
Z.anorg.allg.Chem.326,47 (1963).

6 P.I.Paetzold,M.Gayoso u.K.Dehnicke,
Chem.Ber.98,1173 (1965).

7 N.Wiberg,W.-Ch.Joo u.K.H.Schmid,
Z.anorg.allg.Chem.394,197 (1972).

8 U.Müller,
Z.anorg.allg.Chem.382,110 (1971).

9 M.Suzuki,
Spectrochim.Acta 33A,921 (1977).

10 I.R.Beattie,T.Gilsen u.G.A.Ozin,
J.Chem.Soc.A1968,813.

11 J.L.Atwood u. W.R.Newberry,
J.Organomet.Chem.65,145 (1974).

12 H.-O.Wellern u.U.Müller,
Chem.Ber.109,3039 (1976).

13 M.C.Baird,
Progress in Inorganic Chemistry 9,26(1968)
(Interscience Publishers New York)

14 U.Müller,
Z.anorg.allg.Chem.388.207 (1972).

15 U.Müller,
Structure and Bonding 14,141 (1973).

16 F.A.Miller u.G.L.Carlson,
Spectrochim.Acta 16,6 (1960).

17 K.Dehnicke,
J.Inorg.Nucl.Chem.27,809 (1965).

18 K.Dehnicke,G.Lange,J.Müller,D.Seybold u.
J.Strähle,Angew.Chem.78,339 (1966).

19 K.Dehnicke u.W.Liebelt,unveröffendlicht.

20 K.Dehnicke u.W.Dÿck,unveröffendlicht.

21 J.Goubeau,
Angew.Chem.78,565 (1966).

22 J.Strähle,
Z.anorg.allg.Chem.375,238 (1970).

23 L.Pauling,
Die Natur der chemischen Bindung,S.213,217,219,
241 u. 243,Verl.Chemie,Weinheim/Bergstr.1962.

24 W.Kolitsch u.K.Dehnicke,
Z.Naturforsch.25b,1080 (1970).

25 K.Dehnicke u.W.Kolitsch,
Z.Naturforsch.32b,1485 (1977).

26 J.Strähle,U.Weiher u. K.Dehnicke,
Z.Naturforsch.33b,1347 (1978).

27 E.W.Wartenberg u.J.Goubeau,
Z.anorg.allg.Chem.329,269 (1964).

28 A.Sabatini u.I.Bertini,
Inorg.Chem.5,204 (1966).

29 B.Knopp,K.-P.Lörcher u.J.Strähle,
Z.Naturforsch.32b,1361 (1977).

30 S.R.Fletscher,W.P.Griffith,D.Pawson,F.L.
Phillips u.A.C.Skapski,
Inorg.Nucl.Chem.Lett.9,1117 (1973).

31 F.L.Phillips u.A.C.Skapski,
Acta Cryst.B 31,2667 (1975).

32 K.Dehnicke,u.W.Liese,unveröffendlicht.
($ReNCl_3$ - Darstellung s. (37))

33 A.Michaelis u.H.v.Soden,
Liebigs Ann.Chem.229,295 (1885).

34 R.J.Doedens u.J.A.Ibers,
Inorg.Chem.6,204 (1967).

35 R.J.Doedens u.J.A.Ibers,
Inorg.Chem.6,197 (1967).

36 J.Chatt,C.D.Folk,G.J.Leigh u.R.J.Paske,
J.Chem.Soc. A 1969,2288.

37 W.Liese u.K.Dehnicke,
Z.Naturforsch.33b,1061 (1978).

38 W.Liese u.K.Dehnicke,
Z.Naturforsch. im Druck.

39 H.Schäfer u.H.G.Schnering,
Angew.Chem.76,833 (1964) .

40 H.Schäfer,E.Sibbing u.R.Gerkin,
Z.anorg.allg.Chem.307,161 (1961) .

41 H.G.Schnering u.H.Wöhrle,
Angew.Chem.75,684 (1963).

42 H.Siebert,
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie,Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1966, S.143 .

43 ---, S.56 .

44 K.Dehnicke u.P.Ruschke,
Z.anorg.allg.Chem.444,54 (1978).

45 W.C.Schumb,E.L.Gamble u.M.D.Banus,
J.Amer.Chem.Soc.71,3225 (1949) .

46 G.Brauer,
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie,Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1962, S.723 (Al),750 (Ga).

47 ---, S. 1050 .

48 ---, S. 1054 .

49 W.Hieber u.E.Romberg,
Z.anorg.allg.Chem.221,321 (1935).

50 Inorg.Synth.10,54 (1967),McGraw-Hill,New York.

51 C.Djordjević,R.S.Nyholm,C.S.Pande u. M.H.B.Stiddard,
J.Chem.Soc A 1966,16.

52 O.Ruff u.E.Vidic,
Z.anorg.allg.Chem.136,57 (1924).

53 G.Brauer,
(s.o.,Lit.46),S.1152 .

54 ---,S.1148 .

55 E.G.Brame,J.L.Margrave u.V.W.Meloche,
J.inorg.nucl.Chem.5,48 (1957).

Lebenslauf

10 12.1952 geboren als Sohn des Bankangestellten Helmut Krüger und seiner Ehefrau Gertrud Krüger geb.Reitzig in Alpirsbach.

1959-1963 Besuch der Volksschule Alpirsbach.

1963-1969 Besuch des Progymnasiums Alpirsbach.

1969 Wechsel auf das Kepler-Gymnasium Freudenstadt.

1971 Abitur.

1971-1977 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg.

März 1977 Beginn der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Professor Dr. K. Dehnicke.